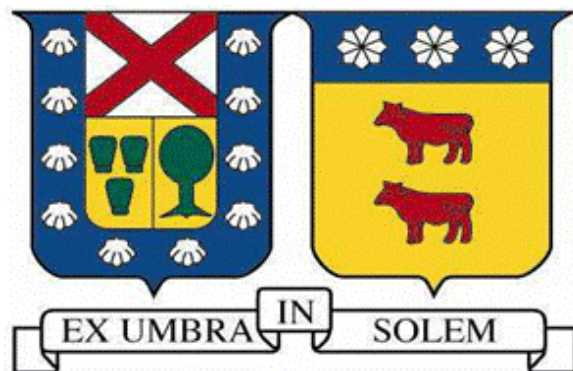


Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Valparaíso – Chile



**OPTIMIZACIÓN DE CICLO DE LAVADO EN
NITRADOR DE PETN
ENAEX SERVICIOS S.A.**

Hantar Isaac Aguad Poblete

**Memoria para optar al Título de:
INGENIERO CIVIL QUIMICO**

**Profesor Guía
MS. Patricio Núñez**

**Profesor Correferente
Ph. D. Alonso Jaques**

Octubre - 2016

Resumen Ejecutivo

El presente trabajo de memoria consiste en un análisis completo del proceso de fabricación de PETN, en particular de la etapa de lavado del producto, con la finalidad de detectar oportunidades de mejora y darle mayor sustentabilidad al proceso.

El análisis del proceso se realiza recopilando y revisando antecedentes teóricos disponibles y luego verificando físicamente del cumplimiento de estas condiciones en terreno en forma permanente. Una vez revisado el balance de materia del sistema, se estudia la filosofía de control y los sistemas de seguridad que permiten llevar a cabo el proceso en forma confiable y segura.

Una vez comprendido el proceso, se planteó una hipótesis sobre la oportunidad de mejora, que consiste en recuperar parte del ácido nítrico que se genera en la etapa de lavado del PETN producto. Esta hipótesis consiste en la recuperación de la mayor cantidad (técnicamente posible) de ácido nítrico desde una de las etapas del proceso de fabricación de PETN, la etapa de lavado.

Actualmente se desechan más de 2000 toneladas anuales de Riles, con una concentración promedio de un 35% de ácido nítrico. La implementación del proyecto permite recuperar 664 toneladas anuales de ácido, además permite un ahorro de 442 toneladas anuales de hidróxido de sodio en la planta neutralizadora. Este ahorro se valoriza para la compañía en \$495.013.- anuales.

La estrategia utilizada para recuperar el ácido nítrico desde la corriente de lavado, consiste en cambiar el número de etapas actuales, además de la duración de estas, para encontrar un óptimo. Este punto de operación fue comprobado al realizar pruebas industriales en la Planta Nitrador.

Para la implementación definitiva del proyecto es necesario: implementar estos cambios en la lógica de control de la Planta, agregar los instrumentos necesarios para operar en forma segura, además de cambiar la fuente de agua de lavado para el proceso de lavado, por las consecuencias negativas que esta generaría en la Planta concentradora de ácido nítrico.

Los cambios en la lógica de control, corresponde a los cambios en los tiempo y número de las etapas de lavado, además de la secuencia de descarga del filtro, tras cada uno de los lavados.

Los instrumentos necesarios para implementar el proyecto son la incorporación de un sensor de PH para la descarga de los lavados, además de un sensor de temperatura redundante.

El cambio de la fuente de agua consiste en no utilizar agua Siloli y en reemplazo de esta utilizar agua potable tratada en una planta de osmosis inversa.

La inversión total para construir este proyecto asciende a \$USD 250.000.- lo que permite recuperar el monto invertido en un plazo inferior a un año.

Además se debe considerar que la implementación de este proyecto permite una disminución en la generación de Riles de la planta, lo que hace al proceso más sustentable.

Agradecimientos

Agradezco a toda mi familia por su apoyo, confianza y amor incondicional, durante esta etapa ya cumplida.

Índice General

RESUMEN EJECUTIVO	3
AGRADECIMIENTOS.....	5
ÍNDICE GENERAL	6
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
GLOSARIO.....	11
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	12
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES GENERALES	14
3.1 INDUSTRIA DE EXPLOSIVOS EN EL MUNDO	14
3.2 ESTADÍSTICAS DE CONSUMO Y PRODUCCIÓN	14
3.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE TRONADURA.....	19
3.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS EN ENAEX SERVICIOS.....	20
3.4.1 Área de Ácido y Nitraciones.....	20
3.4.2 Área Explosivos.....	22
CAPÍTULO 4: ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	24
4.1 COMPUESTOS INVOLUCRADOS EN LA FABRICACIÓN DE PETN.....	24
4.1.1 PENTAERITRITOL (PE).....	24
4.1.2 ÁCIDO NÍTRICO (HNO ₃)	25
4.1.3 PENTAERITRITOL TETRANITRATO (PETN)	26
4.1.4 DIPENTAERITRITOL HEXANITRATO (DiPEHN).....	27
4.2 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN LA FABRICACIÓN DE PETN	28
4.2.1 Reacción de Nitración de PE	28
4.2.2 Reacción de Descomposición de PETN	30
4.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PETN	31
4.4 BALANCE DE MATERIA NITRADOR DE PETN.....	35
4.4.1 Balance para fabricación de PETN con destino APD.....	36
4.4.2 Balance para fabricación de PETN con destino Refinería.	42
4.4.3 Balance ponderado anual para la fabricación de PETN.	47
4.5 FILOSOFÍA DE CONTROL.....	49
4.6 LAYOUT DE EQUIPOS.....	54
4.7 ESPECIFICACIÓN DE SERVICIOS	55
4.8 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA DE SERVICIOS	56
4.9 BALANCE DE MATERIA EN UNIDADES ASOCIADAS AL PROCESO DE NITRACIÓN.	57
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DEL PROCESO DE LAVADO EN LA FABRICACIÓN DE PETN	60
5.1 EL PROCESO DE LAVADO.....	60
5.1.1 Descripción del Proceso de Lavado.....	60
5.1.2 Garta Gantt del proceso de lavado.	62
5.1.3 Balance de materia del Proceso de Lavado	63
CAPÍTULO 6: EXPERIMENTOS PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL CICLO DE LAVADO	66
6.1 PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS	66
6.2 SITUACIÓN ACTUAL	66
6.3 PRUEBAS DE LAVADO	68
6.3.1 Pruebas con producción destino APD.....	68

6.3.2 Pruebas con producción para Refinería	69
6.4 MEDICIÓN DEL VOLUMEN DE AGUA DE LAVADO	70
6.5 MEDICIÓN HUMEDAD Y ACIDEZ DE PETN	72
6.5.1 Acidez del PETN.....	72
6.5.2 Humedad del PETN.....	73
6.6 CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS	74
CAPÍTULO 7: CRITERIOS DE DISEÑO Y SEGURIDAD	77
7.1 MASA DE ÁCIDO NÍTRICO RECUPERADO	77
7.2 CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO RECUPERADO	79
7.3 TEMPERATURA DE ESTANQUE DE ÁCIDO RESIDUAL	80
7.4 CONSUMO DE AGUA EN EL PROCESO DE LAVADO	83
7.5 TIEMPO DE PROCESO	84
7.6 CONCENTRACIÓN DE IONES DEL AGUA DE LAVADO.....	85
7.7 CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO DE SALIDA	85
7.8 CALIDAD DEL PRODUCTO	87
CAPÍTULO 8: APLICACIÓN DE MODIFICACIONES AL PROCESO.....	88
8.1 REUTILIZACIÓN DEL PRIMER Y SEGUNDO LAVADO	89
8.2 CONTROL DE TEMPERATURA REDUNDANTE EN ESTANQUE DE ÁCIDO DÉBIL.....	90
8.3 CONTROL DE PH EN EL CICLO DE LAVADO	92
8.4 ESTANQUE INTERMEDIO DE ÁCIDO USADO	93
8.5 INCORPORACIÓN DE AGUA DE OSMOSIS.	96
8.6 ACTUALIZACIÓN DE LÓGICA DE CONTROL.....	99
CAPÍTULO 9: EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	100
9.1 BASES PARA LA EVALUACIÓN ECONÓMICA	100
9.2 BENEFICIOS.....	100
9.3 INVERSIÓN	101
9.4 COSTOS.....	102
9.5 FLUJO DE CAJA.....	103
9.6 RESULTADOS	104
CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	105
10.1 CONCLUSIONES	105
10.2 RECOMENDACIONES	106
REFERENCIAS.....	107

Índice de Figuras

Figura 1: Productos fabricados por Enaex [1].	12
Figura 2: Mayores Consumidores de Explosivos [4].	15
Figura 3: Ventas totales, y producción N.A., Enaex S.A.	17
Figura 4: Composición de ingresos de Enaex S.A. Año 2014 [8]	18
Figura 5: “ProcTron”, Proceso de tronadura [11].	19
Figura 6: Diagrama de bloques Área Acido y Nitraciones.	22
Figura 7: Diagrama de bloques área Explosivos.	23
Figura 8: Estructura de Lewis de PE [9]	24
Figura 9: Estructura de Lewis de ácido nítrico [9]	25
Figura 10: Estructura de Lewis de PETN [9]	27
Figura 11: Estructura de Lewis de DiPEHN [9]	28
Figura 12: Reacción de formación de PETN.	29
Figura 13: Grafico de Temperatura y concentración de ácido en la Descomposición de PETN [15].	30
Figura 14: Diagrama de proceso Nitrador de PETN.	31
Figura 15: Diagrama de bloques Nitrador de PETN.	47
Figura 16: P&iD Nitrador PETN.	51
Figura 17: Layout Nitrador PETN.	54
Figura 18: Servicios de proceso Nitrador PETN.	55
Figura 19: Diagrama del proceso de lavado.	64
Figura 20: Gráfico de concentración y volumen de lavados, situación base.	67
Figura 21: Gráfico de concentración de lavados, pruebas APD.	68
Figura 22: Gráfico de concentración de lavados, pruebas Refinería.	69
Figura 23: Volumen de agua para las etapas de lavado.	71
Figura 24: Gráfico de acidez del PETN en 7 lavados Refinería.	73
Figura 25: Gráfico de humedad del PETN en 7 lavados Refinería.	74
Figura 26: Regresión exponencial de la concentración de ácido nítrico.	75
Figura 27: Representación gráfica de cálculo de entalpía de mezclado.	81
Figura 28: Gráfico de estabilidad de PETN en ácido residual.	86
Figura 29: Sección de P&iD donde se implementa la reutilización del primer y segundo lavado.	89
Figura 30: Sección de P&iD donde se implementa el control de temperatura redundante en estanque de ácido débil.	91
Figura 31: Fotografía donde se indica posición del sensor para el control de temperatura redundante en estanque de ácido débil.	91
Figura 32: Sección de P&iD donde se implementa el control de PH en el ciclo de lavado.	92
Figura 33: Diagrama para fabricación de estanque intermedio.	94
Figura 34: Fotografía donde se indica posición del estanque intermedio de ácido usado (en Boilling Tube).	95
Figura 35: P&iD de Estanque intermedio de ácido usado Nitradores.	96
Figura 36: Diagrama de la Planta de Osmosis Inversa.	97
Figura 37: Velocidad de secado por lotes. [18]	106

Índice de Tablas

Tabla 1: Consumo Explosivos EEUU [5].	15
Tabla 2: Ventas totales, y producción Nitrato de Amonio, Enaex S.A.[6].	16
Tabla 3: Propiedades físicas del PE	24
Tabla 4: Propiedades físicas del ácido nítrico.	25
Tabla 5: Propiedades físicas del PETN.	26
Tabla 6: Propiedades físicas del DiPEHN.	27
Tabla 7: Variables que permiten el inicio de la reacción de nitración.	32
Tabla 8: Parámetros de calidad de PETN producto.	33
Tabla 9: Variables del proceso de lavado.	33
Tabla 10: Gantt del proceso de nitración en el Nitrador de PETN.	34
Tabla 11: Parámetros utilizados en el balance de materia del Reactor.	36
Tabla 12: Reacción de nitración de pentaeritritol (APD).	37
Tabla 13: Reacción de nitración de dipentaeritritol (APD)	37
Tabla 14: Parámetros utilizados en el balance de materia del Filtro de malla para APD.	38
Tabla 15: Balance de materia en Filtro de malla para APD.	38
Tabla 16: Balance de materia en el 1° lavado APD.	39
Tabla 17: Balance de materia en el 2° lavado APD.	40
Tabla 18: Balance de materia en el 3° lavado APD.	40
Tabla 19: Resumen balance de materia producción de PETN destino APD.	41
Tabla 20: Parámetros utilizados en el balance de materia del Reactor.	42
Tabla 21: Reacción de nitración de pentaeritritol (Refinería).	43
Tabla 22: Reacción de nitración de dipentaeritritol (Refinería).	43
Tabla 23: Parámetros utilizados en el balance de materia del Filtro de malla para Refinería.	44
Tabla 24: Balance de materia en Filtro de malla para Refinería.	44
Tabla 25: Balance de materia en el 1° lavado Refinería.	45
Tabla 26: Balance de materia en el 2° lavado Refinería.	45
Tabla 27: Balance de materia en el 3° lavado Refinería.	45
Tabla 28: Balance de materia para la fabricación de PETN con destino Refinería.	46
Tabla 29: Balance ponderado anual para la fabricación de PETN	48
Tabla 30: Resumen de los objetivos de control (parte 1).	52
Tabla 32: Datos de entalpía de reacción para nitración de PETN.	56
Tabla 33: Calor de reacción para la nitración de PETN.	56
Tabla 34: Flujo de salmuera para nitración de PETN.	56
Tabla 35: Volumen y concentración de lavados de PETN.	57
Tabla 36: Parámetros utilizados en el balance de materia Acido y Nitraciones.	57
Tabla 37: Diagrama de bloques Ácido y Nitraciones.	58
Tabla 38: Balance de materia Ácido y Nitraciones.	59
Tabla 39: Tiempo y concentración de las etapas de lavado.	61
Tabla 40: Carta gantt del proceso de lavado.	62
Tabla 41: Balance de materia detallado del proceso de lavado	65
Tabla 42: Concentración y volumen de lavados, situación base.	67
Tabla 43: Concentración ácido nítrico en 7 lavados, pruebas APD.	69
Tabla 44: Concentración de lavados, pruebas Refinería.	70
Tabla 45: Volumen de agua para las etapas de lavado.	71
Tabla 46: Datos de acidez del producto en 7 lavados Refinería.	73
Tabla 47: Datos de humedad del producto en 7 lavados Refinería.	74
Tabla 48: Factores utilizados en la regresión exponencial.	74
Tabla 49: Regresión exponencial de la concentración de ácido nítrico.	75
Tabla 50: Datos estadísticos para el volumen de las pruebas de lavado.	76

Tabla 51: Criterios de diseño para la implementación del proyecto.	77
Tabla 52: Concentración de ácido para la recuperación del primer y segundo lavado APD....	78
Tabla 53: Concentración de ácido para la recuperación del primer y segundo lavado Refinería.	78
Tabla 54: Concentración ponderada de ácido por turno para la recuperación del primer lavado.	78
Tabla 55: Concentración ponderada de ácido por turno para la recuperación del primer y segundo lavado.	79
Tabla 56: Balance de materia por turno para el ácido residual.....	79
Tabla 57: Parámetros utilizados para el cálculo de temperatura de mezclado.....	80
Tabla 58: Parámetros utilizados en el primer mezclado.	81
Tabla 59: Entalpías de mezclado calculadas para la primera etapa de mezclado.	82
Tabla 60: Cálculo de temperatura resultante para primer mezclado.	82
Tabla 61: Parámetros utilizados en el segundo mezclado.	82
Tabla 62: Entalpías de mezclado calculadas para la segunda etapa de mezclado.	83
Tabla 63: Cálculo de temperatura resultante para el segundo mezclado.	83
Tabla 64: Detalle de los tiempos actuales de lavado.....	84
Tabla 65: Detalle de los tiempos modificados de lavado.....	84
Tabla 66: Resumen de implementación del proyecto.....	88
Tabla 67: Parámetros de diseño de Planta de Osmosis Inversa.....	97
Tabla 68: Proyección de calidad de aguas en Planta de Osmosis Inversa.	98
Tabla 69: Diagrama P&iD actualizado, incorporando mejoras al proceso.	99
Tabla 70: Parámetros utilizados para la evaluación económica.	100
Tabla 71: Resumen de evaluación económica.....	101
Tabla 72: Resumen de egresos.....	102
Tabla 73: Flujo de caja del proyecto.....	103
Tabla 74: Indicadores económicos del proyecto.	104

Glosario

Explosivo: es una sustancia que por efecto de fricción, calor, presión u otro, libera en un tiempo muy breve su energía en forma de gases, presión o radiación.

Explosivo primario: Son explosivos muy sensibles, que requieren de una cantidad mínima de energía para iniciarse. Ejemplos: fulminato de plata, azida de plomo, etc.

Alto Explosivo: o explosivo secundario, necesita de un explosivo primario para poder iniciarse. Tiene una energía de activación intermedia, pero una alta potencia. Ejemplos: nitroglicerina, PETN, TNT, HMX, etc.

PE: Pentaeritritol es la materia prima utilizada en la fabricación de PETN

PETN: Pentaeritritol tetranitrato, es un alto explosivo fabricado por Enaex.

Pentrita: Corresponde a PETN refinado y es un producto elaborado por Enaex, para ser utilizado como materia prima en la fabricación de cordón detonante.

Pentolita: Es un alto explosivo fabricado por Enaex en base a PETN y TNE utilizado como materia prima en la fabricación de “Booster” o iniciadores.

“Booster”: Explosivo de alto poder detonante fabricado por Enaex, formado principalmente por pentolita.

RDX: Alto explosivo, Nitroamina explosiva, ciclotrimetilenotrinitramina.

Samsonita: Dinamita de bajo poder detonante diseñada especialmente para la minería del carbón.

HMX: Alto explosivo, octógeno, de fórmula química $C_6H_6N_{12}O_{12}$

ANFO: AN/FO, es una mezcla de nitrato de amonio “ammonium nitrate” y petróleo “fuel oil”

APD: Explosivo de Alto poder detonante fabricado por Enaex en base pentolita.

RiL: Residuo industrial líquido

PCNV: Programa de cumplimiento normativo voluntario.

Capítulo 1: Introducción

Enaex es una empresa filial del grupo Sigdo Koppers. Cuenta con más de 94 años de experiencia en el mercado de explosivos. La compañía ha logrado establecerse como el tercer productor de Nitrato de Amonio a nivel mundial y como el prestador de servicios integrales de fragmentación de roca para la minería más importante de Chile y Latinoamérica.

Durante el 2015, Enaex adquiere la empresa Britanite en Brasil y la empresa de Detonadores Davey Bickford, aumentando su participación en el mercado Mundial consolidando a Enaex a nivel internacional como proveedor de productos y servicios de fragmentación de roca.

La Compañía cuenta con plantas de servicios distribuidas en las faenas mineras a lo largo de Chile. Enaex cuenta con plantas productoras de Nitrato de Amonio, y una planta de fabricación de AAEE, emulsiones, dinamitas, PETN, pentolitas y anfo.

Los productos se componen de: Sistemas de iniciación, agentes de voladura, altos explosivos, materias primas para fabricación de explosivos y accesorios.



Figura 1: Productos fabricados por Enaex [1].

Capítulo 2: Objetivos

El objetivo de este trabajo de memoria es encontrar las variables operacionales que permitan optimizar el proceso de fabricación de PETN, disminuyendo el consumo de ácido nítrico y la generación de Riles, sin afectar el nivel de producción, los tiempos de fabricación, ni la seguridad durante el proceso.

Durante la fabricación de PETN, en la etapa de lavado del producto PETN se generan aproximadamente 2000 toneladas de anuales de Riles, con una concentración promedio de 35% de ácido nítrico. Al implementar este proyecto se pretende recuperar el 90% del ácido nítrico, con una concentración mayor al 60% en peso.

Eliminar gran parte del ácido nítrico de los Riles, implica una disminución de la cantidad de agente neutralizante, hidróxido de sodio, utilizado en la planta que neutraliza estos Riles, además de una disminución en el volumen de Riles generados.

Se pretende además disminuir el consumo de agua de la etapa de lavado, encontrando el número mínimo de etapas para el lavado, que permitan mantener la calidad del producto.

Actualmente se realiza el lavado del producto con agua Siloli. Esta agua es enviada a la planta de tratamiento de riles, por lo que no hay restricciones significativas para su calidad. Al recuperar el ácido nítrico junto al agua de lavado, aparece una restricción operacional que impide enviarla a la planta concentradora, debido a la alta concentración de sales que serían depositadas en los evaporadores de esta. Es por esto que se debe utilizar agua con un bajo contenido de sales en la mejora propuesta.

En paralelo a lo anterior se mejorará la operación de la unidad que elimina el PETN del ácido nítrico enviado a la planta concentradora, acercándose a la concentración óptima para su descomposición.

Esta solución está en el contexto del programa de cumplimiento normativo voluntario (PCNV) presentado a la autoridad ambiental, el cual compromete la disminución en la generación de Riles en el proceso de fabricación de explosivos.

Los cambios realizados no pueden afectar el nivel de producción, ni la calidad del producto, además de mantener o mejorar los controles de seguridad utilizados en el proceso de fabricación de PETN.

Capítulo 3: Antecedentes Generales

3.1 Industria de Explosivos en el mundo

Uno de los primeros explosivos conocidos corresponde a la pólvora negra, una mezcla de nitrato de potasio, un combustible (como el carbón) y azufre, desarrollado en China. Desde China, la tecnología de la pólvora se expandió a medio oriente y Europa. Uno de los primeros registros del uso de pólvora para destruir rocas en minería fue alrededor del año 1600, en Bohemia [2].

En 1847, Ascanio Sobrero (1812-1888), un químico italiano, descubrió la nitroglicerina [3], a pesar de su gran poder explosivo, su uso permaneció limitado, debido a tendencia a explotar al recibir impactos.

Un avance importante fue el descubrimiento por parte de Alfred Nobel (1833-1896) de que al mezclar nitroglicerina con kieselgur (diatomitea o tierra de diatomeas, roca sedimentaria silíceas) en una proporción de 3 a 1 se obtiene un producto más seguro y fácil de manejar, el que fue patentado como “dinamita”.

En el período entre las guerras mundiales, se desarrollaron los explosivos RDX y pentaeritritol tetranitrato (PETN). Después de la segunda guerra mundial se desarrollaron ciclotetrametilentanitrato (HMX), 1,3,5 triamino-2,4,6 trinitrobenceno (TABTI), ANFO (nitrato de amonio – fuel oil, que reemplazó en gran parte a la dinamita) y emulsiones.

3.2 Estadísticas de consumo y producción

El mayor consumidor de explosivos en la actualidad es China con un 35% del consumo mundial en 2014, seguido por EEUU.

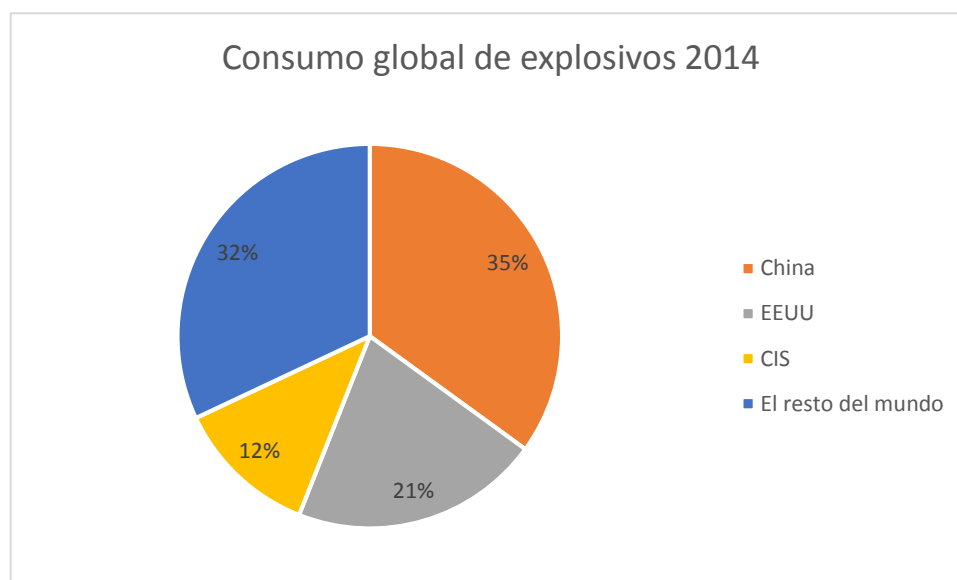


Figura 2: Mayores Consumidores de Explosivos [4].

* CIS: Armenia, Azerbaijan, Belarus, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Moldova, Russia, Tajikistan, Uzbekistan

Durante los últimos años la cantidad de explosivos consumidos en los Estados Unidos ha estado en torno a las 2.800.000 toneladas métricas, según se indica en **Tabla 1: Consumo Explosivos EEUU**. Fuente: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/explosives/>

ESTADISTICAS SOBRE EXPLOSIVOS INDUSTRIALES Y DE VOLADURAS					
AGENTES VENDIDOS EN ESTADOS UNIDOS (TONELADAS)					
Class	2009	2010	2011	2012	2013
Permisibles	1.610	990	1.020	1.470	1.440
Otros altos explosivos	23,700	22,600	21,900	31,400	32,900
Agentes oxidantes y de voladura	2.240.000	2.650.000	2.980.000	3.350.000	3.020.000
Total	2.270.000	2.680.000	3.000.000	3.380.000	3.050.000

Tabla 1: Consumo Explosivos EEUU [5].

Observaciones tabla:

*Permisibles: explosivos aprobados para su uso en ambientes gaseosos y polvorientos.

* Otros altos explosivos: Estos incluyen todos los altos explosivos excepto permisibles.

*Agentes oxidantes y de voladura: Estos incluyen mezclas de nitrato de amonio y fuel oil (ANFO), independiente de la densidad, suspensiones, geles o emulsiones. Estos materiales a granel o envasados son incluidos en esta categoría. El 2013 cerca del 97% del total de los agentes de voladura y agentes oxidantes fueron vendidos a granel.

En Chile uno de los mayores productores de explosivos es Enaex S.A, que provee explosivos, productos químicos y servicios relacionados. En la tabla y figura se muestran las ventas totales y producción de nitrato de amonio de Enaex a lo largo del tiempo. En particular, durante el año 2014 en planta Enaex Río Loa, se ensamblaron 2130000 detonadores, y se produjeron 46600 toneladas de alto explosivo y graneles.

Año	Ventas totales [Miles ton*]	Ventas totales MMUSD	Producción NH₄NO₃ [Miles ton]
2007	483	234	442
2008	504	321	466
2009	543	312	472
2010	671	409	642
2011	834	575	738
2012	853	641	811
2013	838	648	773
2014	865	646	782

Tabla 2: Ventas totales, y producción Nitrato de Amonio, Enaex S.A.[6]

* Explosivos, nitrato de amonio, químicos.

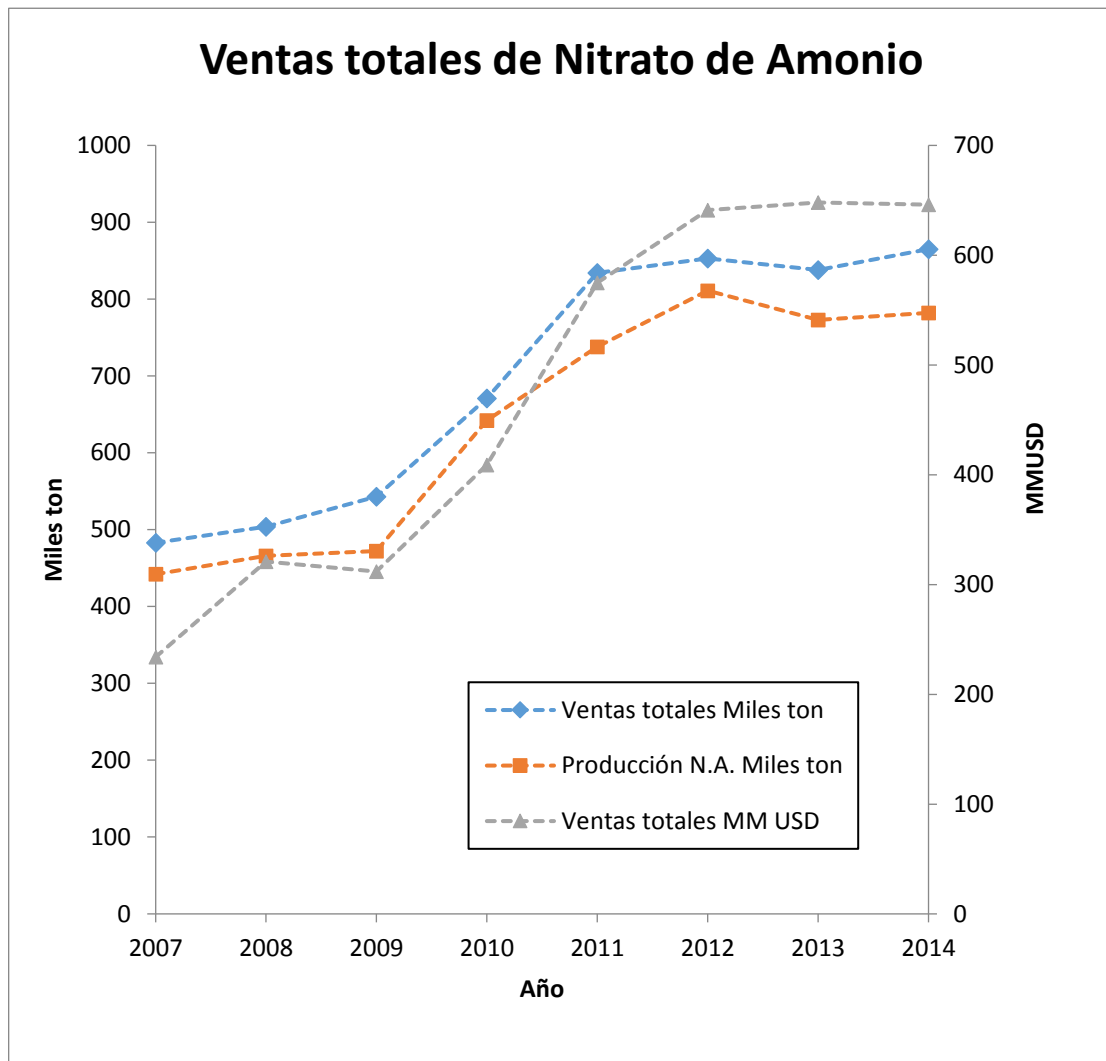


Figura 3: Ventas totales, y producción N.A., Enaex S.A.

En la **Figura 4: Composición de ingresos de Enaex S.A. Año 2014 [8]**, se muestra el origen de los ingresos de Enaex S.A. durante el año 2014, de estos, el 78% de los ingresos corresponde al mercado nacional y el 22% al mercado internacional.

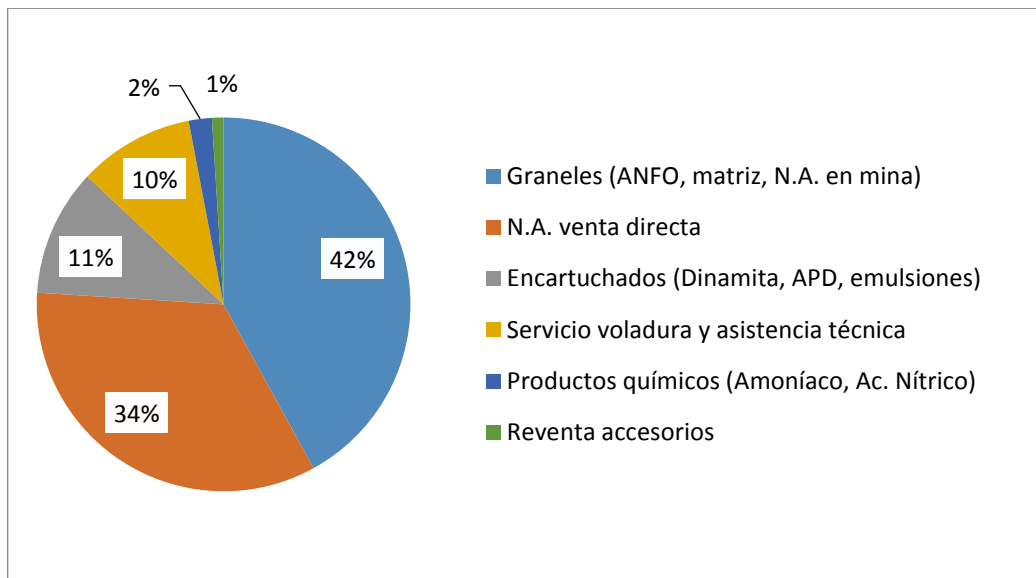


Figura 4: Composición de ingresos de Enaex S.A. Año 2014 [8]

Otro actor importante en el mercado nacional es Orica S.A. que en 2015, en su división Latinoamérica, registró ventas correspondientes a 254 Mton N.A. (prill y solución), 417 Mton emulsión (granel y envasado) y 1000 MMUSD. Fuente: Orica annual report 2015.

3.3 Descripción del Proceso de Tronadura

“Enaex tiene la tarea de realizar la etapa inicial del proceso de extracción de cobre la cual es de fragmentación de roca en diferentes faenas mineras.”



Figura 5: “ProcTron”, Proceso de tronadura [11].

El proceso de tronadura consta de las siguientes etapas [11]:

- Cavado de un pozo en cada punto en que es necesario introducir explosivos, de acuerdo al plan de tronadura.
- Autorización de acceso: por parte del supervisor de la mina.
- Cierre y señalización del lugar de trabajo: después de verificar el área de tronadura, ésta se delimita con conos y letreros. Se debe impedir el acceso a toda persona ajena a la operación de carga de explosivos.
- Primado y carguío de explosivos: Se verifica la correcta profundidad de los pozos. Se introduce uno o más detonadores en un explosivo de alto poder (*Booster*), esta operación se conoce como primado, luego la prima (*Booster*+detonador) se introduce al pozo. A continuación los camiones fábrica (que mezclan el explosivo a granel in situ) realizan el

carguío de explosivo en cada uno de los pozos, los que luego son tapados usando el material removido durante su excavación.

- Amarre del disparo: consiste en realizar todas las conexiones, de acuerdo con una secuencia y tiempos de iniciación establecida en el diseño de tronadura, una vez los pozos estén cargados y tapados.
- Tapado de pozos: el tapado de pozos es una operación que se realiza con el propósito de confinar las cargas explosivas para así aprovechar la liberación de energía en la fragmentación y desplazamiento de la roca.
- Tronadura: antes de la tronadura se deben verificar todas las conexiones, determinar un área de seguridad y el acceso. Posteriormente se inicia el disparo. Se regresa al área de tronadura una vez disipados los humos y gases. Por último se avisa que la tronadura se realizó sin novedades y que se pueden iniciar las operaciones mineras.

3.4 Descripción del Proceso de Fabricación de Explosivos en Enaex Servicios

Enaex planta Rio Loa tiene la misión de abastecer de explosivos a las diferentes faenas mineras de Chile con la finalidad de fragmentar la roca, para lo cual se fabrican explosivos de diferentes características, siendo su principal producto: pentolita. La cual es utilizada como iniciador del proceso de tronadura en la forma de los llamados “Booster”.

La Planta cuenta con 2 áreas productivas: Acido y Nitraciones y Explosivos. El Área de Acido tiene como tarea principal abastecer de materias primas a Explosivos, la cual genera productos terminados para comercialización.

3.4.1 Área de Ácido y Nitraciones

El área de Ácido y Nitraciones cuenta con 4 unidades: Torre Concentradora de Ácido Nítrico, Nitrador de PE, Nitrador de Glicerina y Refinería de PETN.

La cadena productiva comienza con la concentración de HNO_3 99% en la Torre Concentradora. Este ácido se produce utilizando el ácido recuperado en las unidades de nitración junto con ácido nítrico diluido 60% que corresponde al ácido de reposición.

El ácido concentrado es utilizado para la elaboración de PETN y nitroglicerina. En el Nitrador de glicerina se produce nitroglicerina, la que es enviada al área de Explosivos, donde una parte de esta es utilizada para fabricación de dinamitas y otra parte a la venta a granel.

El Nitrador de PE produce como producto PETN. Una parte de este es enviada al área de explosivos, donde se funde con TNT para producir iniciadores Booster y la parte restante se envía a Refinería de PETN.

En la unidad Refinería se produce PETN refinado a través del proceso de solubilización en acetona y posterior cristalización. Este producto es utilizado principalmente para la fabricación de cordón detonante.

Los residuos generados en las unidades son principalmente Riles ácidos con trazas de explosivos, los cuales son enviados a la Planta de Tratamiento de Riles, donde estos son inertizados y neutralizados.

El diagrama de bloques muestra un resumen de las unidades del área Acido y Nitraciones.

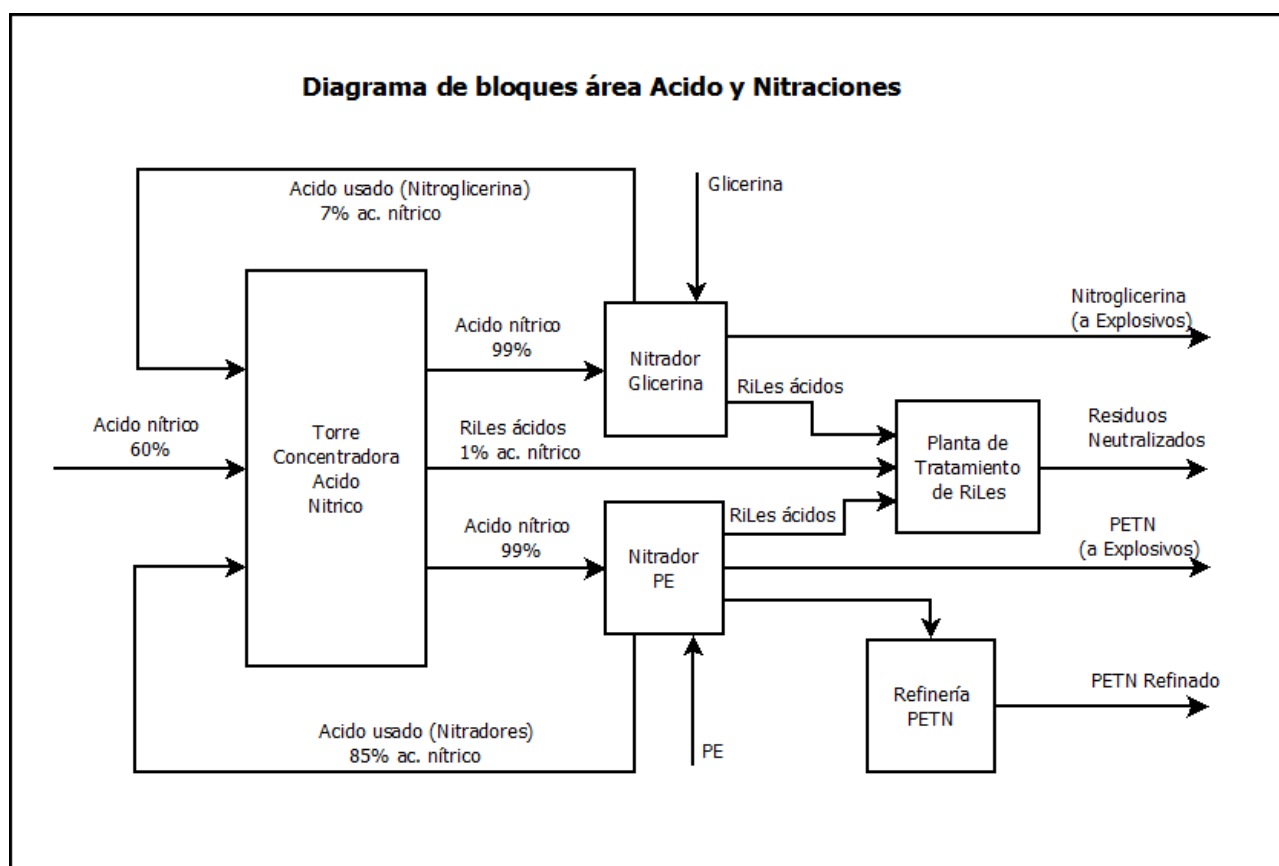


Figura 6: Diagrama de bloques Área Acido y Nitraciones.

3.4.2 Área Explosivos

El área de explosivos es la encargada de producir los productos: pentolitas, dinamitas y emulsiones. Para cada uno de estos productos posee una línea de producción.

El proceso de producción de pentolita se realiza mezclando PETN y TNT en una olla donde estos productos son fundidos, para luego envasarlos en diferentes medidas, dependiendo de la aplicación final.

El proceso de producción de dinamitas, comienza con la preparación de las materias primas, como son: afrechillo, azufre y papel, para luego mezclar una fórmula definida, con nitroglicerina. Esto produce una mezcla que es denominada dinamita. Luego esta mezcla es envasada en diferentes formatos dependiendo de la aplicación.

La fabricación de emulsiones se realiza mezclando una solución o fase oxidante con una fase combustible, en diferentes proporciones y con diferentes aditivos según lo indique la fórmula de fabricación. Una vez preparada la emulsión, el producto es almacenado en silos para su distribución en camiones.

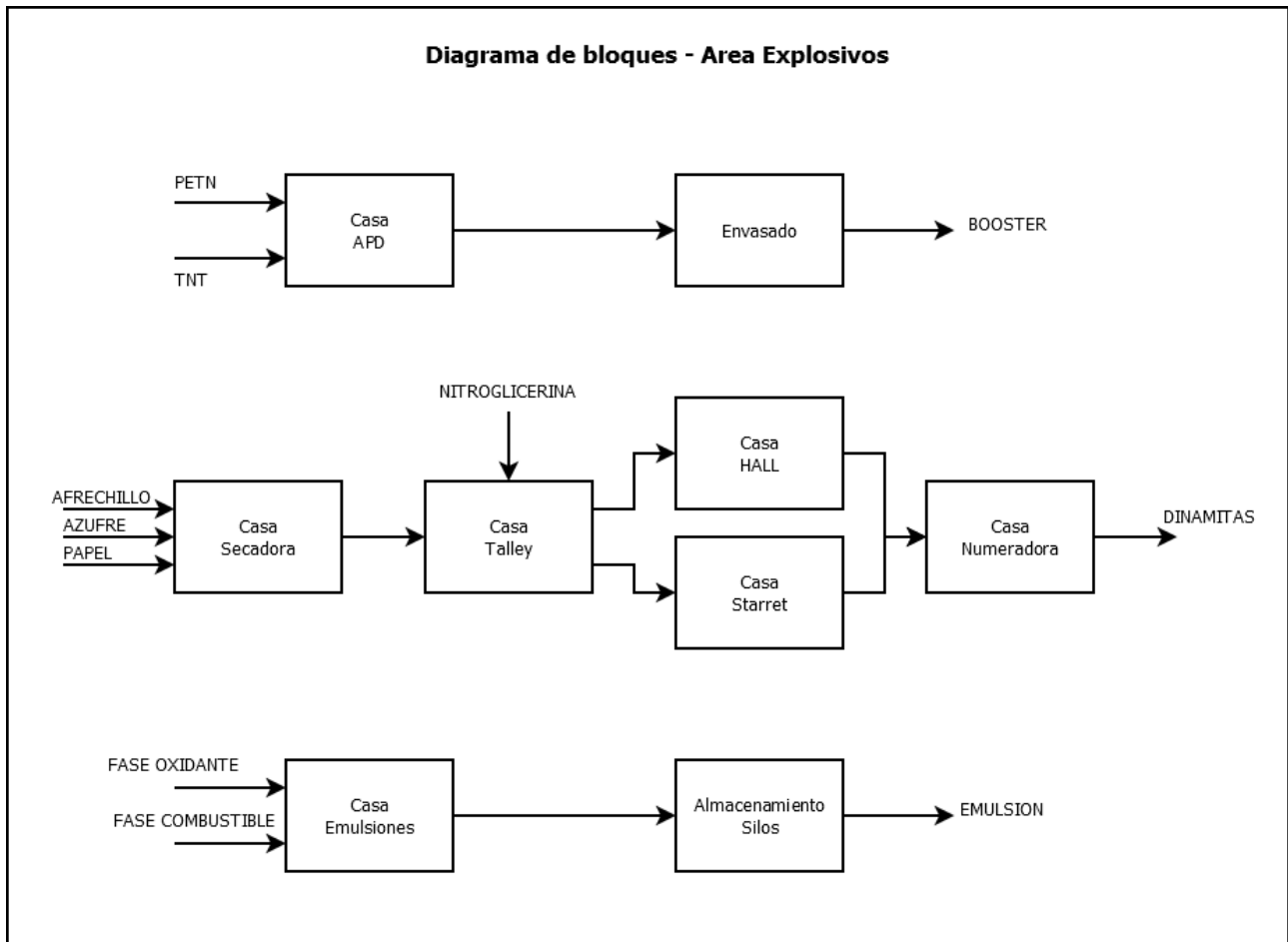


Figura 7: Diagrama de bloques área Explosivos.

Capítulo 4: Antecedentes Teóricos

4.1 Compuestos involucrados en la Fabricación de PETN

4.1.1 Pentaeritritol (PE)

Pentaeritritol PE, es un poliol con fórmula química $C(CH_2OH)_4$, el cual es utilizado en la industria química para la obtención de otros productos, principalmente resinas alcídicas, que a su vez se utilizan en la fabricación de pinturas, lubricantes sintéticos, estabilizantes para PVC y explosivos.

A continuación se muestran algunas de las propiedades físicas y la estructura de Lewis del PE:

Propiedad	Valor
Color	blanco
Solubilidad en agua a 25°C	25 g/L
Peso Molecular	136.15
Densidad	1.4 g/cm ³
Punto de Fusión	260 °C
Presión de vapor a 20°C	1.3 mbar

Tabla 3: Propiedades físicas del PE

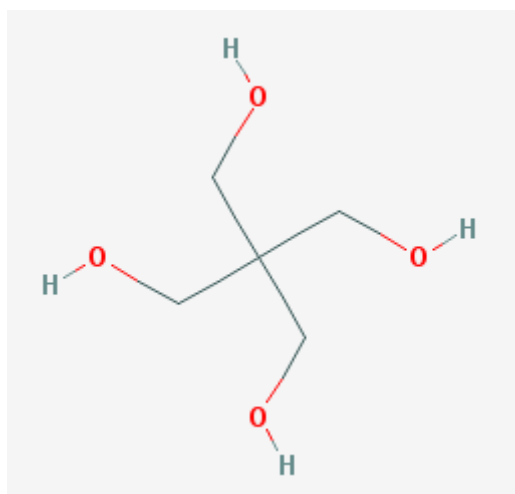


Figura 8: Estructura de Lewis de PE [9]

4.1.2 Ácido Nítrico (HNO₃)

Es un líquido aceitoso, incoloro, que por acción de la luz toma una coloración amarilla, debido a la parcial descomposición en NO₂, es un ácido fuerte y en la antigüedad era conocido por los alquimistas como "aqua fortis".

El ácido nítrico se prepara industrialmente por oxidación catalítica del amoníaco a alta temperatura con exceso de aire y posterior absorción presurizada. Esto genera ácido nítrico con una concentración de 60% en peso. Para llevarlo a un 99% de concentración, se requiere someterlo a un proceso de destilación extractiva.

El ácido nítrico se utiliza en la fabricación de explosivos y fertilizantes, también en algunos procesos de la industria alimenticia.

A continuación se muestran algunas de las propiedades físicas y la estructura de Lewis del ácido nítrico:

Propiedad	Valor
Color	incoloro
Solubilidad en agua a 25°C	100% soluble
Peso Molecular	63.02
Densidad a 20°C	1.51 g/cm ³
Punto de Fusión	-42 °C
Punto de Ebullición	83 °C
Presión de vapor a 20°C	68 mbar

Tabla 4: Propiedades físicas del ácido nítrico.

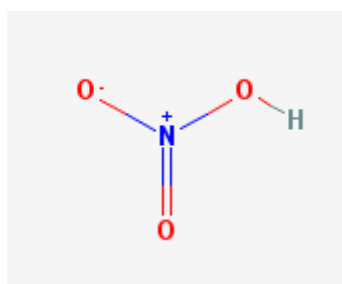


Figura 9: Estructura de Lewis de ácido nítrico [9]

4.1.3 Pentaeritritol tetranitrato (PETN)

Pentaeritritol tetranitrato PETN, es denominado alto explosivo (HE). Dentro de los de los esteres nitrados es uno de los más estable térmicamente, pero puede generar fácilmente una explosión por impacto. Aunque sus cristales son estables en su estado puro, la presencia de impurezas puede bajar considerablemente su estabilidad.

A continuación se muestran algunas de las propiedades físicas y la estructura de Lewis del PETN:

Propiedad	Valor
Color	Incoloro
Forma del cristal	tetragonal
Solubilidad en agua a 25°C	1.5 µg/ml
Peso Molecular	316.15
Densidad a 20°C	1.76 g/cm ³
Punto de Fusión	141.3 °C
Presión de vapor a 20°C	0.0011 mbar
Temperatura de explosión (5 segundos)	225 °C
Temperatura de detonación	3400 K
Energía de activación	47.08 kcal/mol
Calor de formación	0.41 kcal/g
Calor de combustión	1.96 kcal/g
Calor de detonación	1.50 kcal/g
Velocidad de detonación	8400 m/s

Tabla 5: Propiedades físicas del PETN.

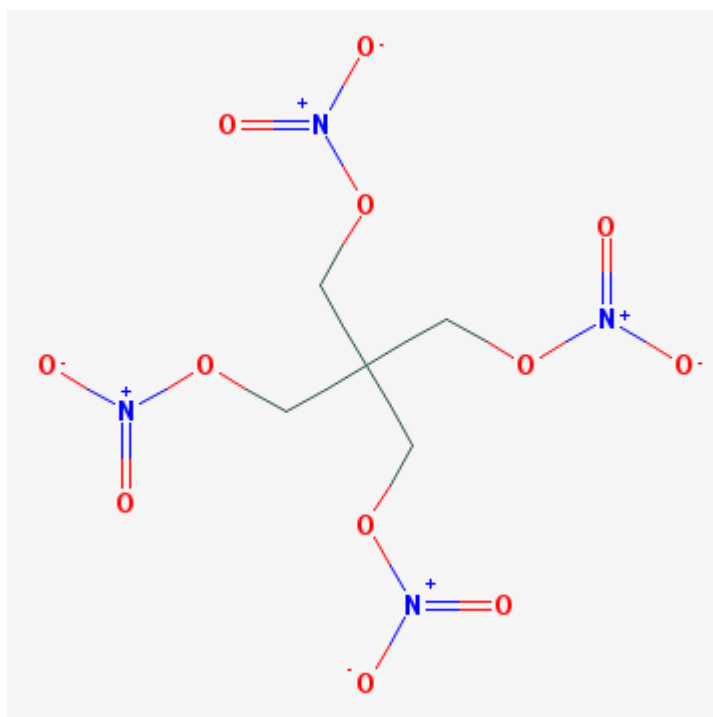


Figura 10: Estructura de Lewis de PETN [9]

4.1.4 Dipentaeritritol hexanitrate (DiPEHN)

Dipentaeritritol hexanitrate DiPEHN, es denominado alto explosivo (HE). Se fabrica junto al PETN mediante la nitración de dipentaeritritol (DiPE) y es utilizado como aditivo para estabilizar la superficie del PETN.

A continuación se muestran algunas de las propiedades físicas y la estructura de Lewis del DiPEHN:

Propiedad	Valor
Color	blanco
Solubilidad en agua a 25°C	3.0 µg/ml
Peso Molecular	524.26
Densidad a 20°C	1.63 g/cm ³
Punto de Fusión	73.7 °C
Temperatura de explosión (5 segundos)	255 °C
Velocidad de detonación	7410 m/s

Tabla 6: Propiedades físicas del DiPEHN.

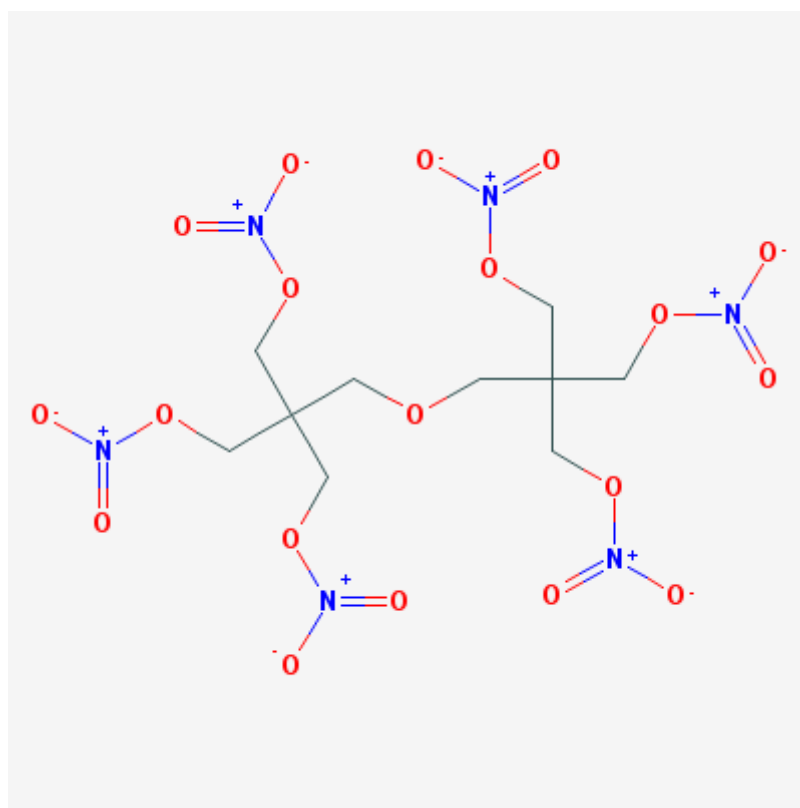


Figura 11: Estructura de Lewis de DiPEHN [9]

4.2 Reacciones químicas involucradas en la Fabricación de PETN

4.2.1 Reacción de Nitración de PE

El PETN se sintetiza generalmente en base a una reacción de PE y ácido nítrico, en un reactor agitado y refrigerado entre 15°C y 25°C. El PETN producto es precipitado por dilución del ácido nítrico por el agua generada en la reacción y posteriormente es filtrado para ser separado del ácido nítrico [12].

También existe un método de producción continua, patentado por Biazzi [13], donde los reactivos son alimentados en forma paralela al reactor, también a una temperatura entre 15°C y 25°C. Luego

el PETN producto es separado de la mezcla lavándolo con agua y posteriormente disolviéndolo en acetona a 50°C.

PETN es una sustancia blanca cristalina, con un punto de fusión entre 140-141 °C PETN se sintetiza mediante nitración de PE, con HNO₃ a una temperatura entre 15 y 25 °C, de acuerdo a:

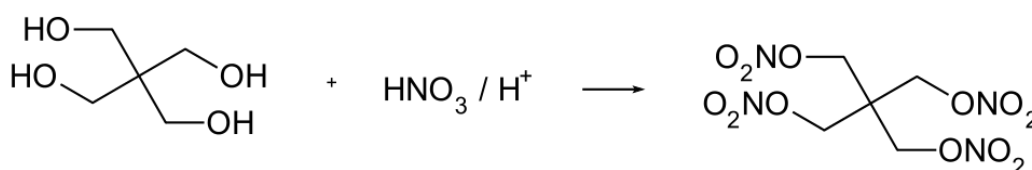
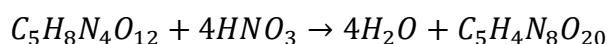
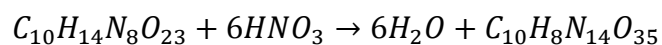


Figura 12: Reacción de formación de PETN.

La forma original de fabricación de PETN fue publicado por Acken y Vyverberg [14] (1945 to Du Pont) y esta conforma la base del proceso de fabricación utilizado actualmente.

La reacción para la nitración de DiPE se produce de manera homologa a la nitración de PE, de acuerdo a la siguiente reacción química:



4.2.2 Reacción de Descomposición de PETN

Las reacciones de descomposición de PETN en ácido usado, corresponden a una serie de reacciones de hidrólisis y oxidación catalizadas por el medio ácido. En las cuales se transforma la molécula de PETN en gases, principalmente formados por NO, NO₂, CO, CO₂ y H₂O.

Se ha estudiado el efecto de la temperatura y la concentración de ácido para obtener los valores óptimos para un proceso industrial, obteniéndose la mayor tasa de descomposición utilizando una concentración de entre 65% y 75% de ácido.

El tiempo de descomposición disminuye a medida que se eleva la temperatura. Al mismo tiempo, la cantidad de ácido evaporada, aumenta al elevar la temperatura. Se ha determinado empíricamente que la temperatura de operación óptima para el proceso de descomposición, varía entre 90°C y 95°C.

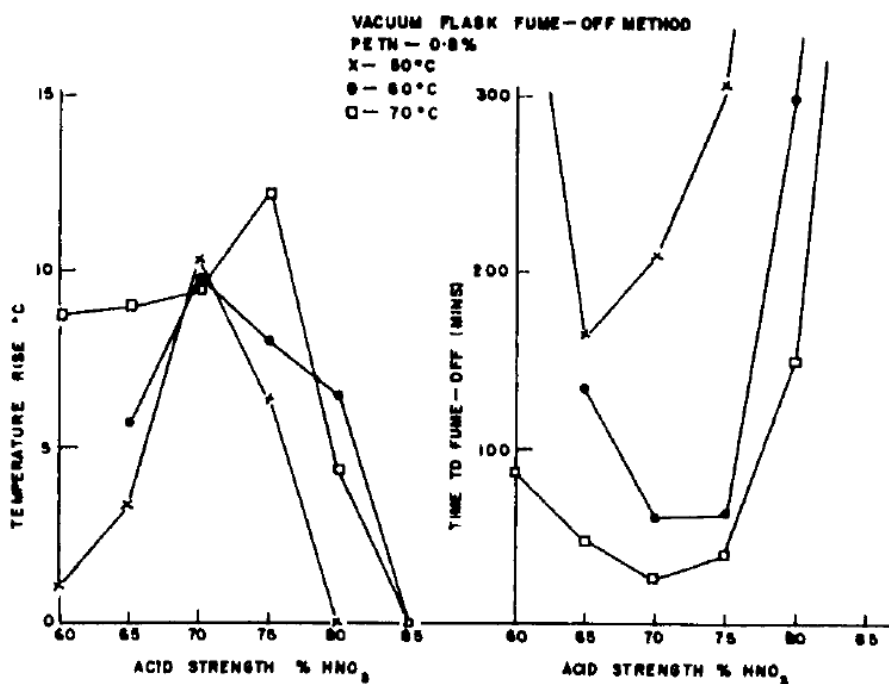


Figura 13: Grafico de Temperatura y concentración de ácido en la Descomposición de PETN [15].

4.3 Descripción del proceso de fabricación de PETN

Se explica el proceso de fabricación de PETN utilizando como base un diagrama de proceso de la Planta Nitrador de PETN de Enaex Rio Loa.

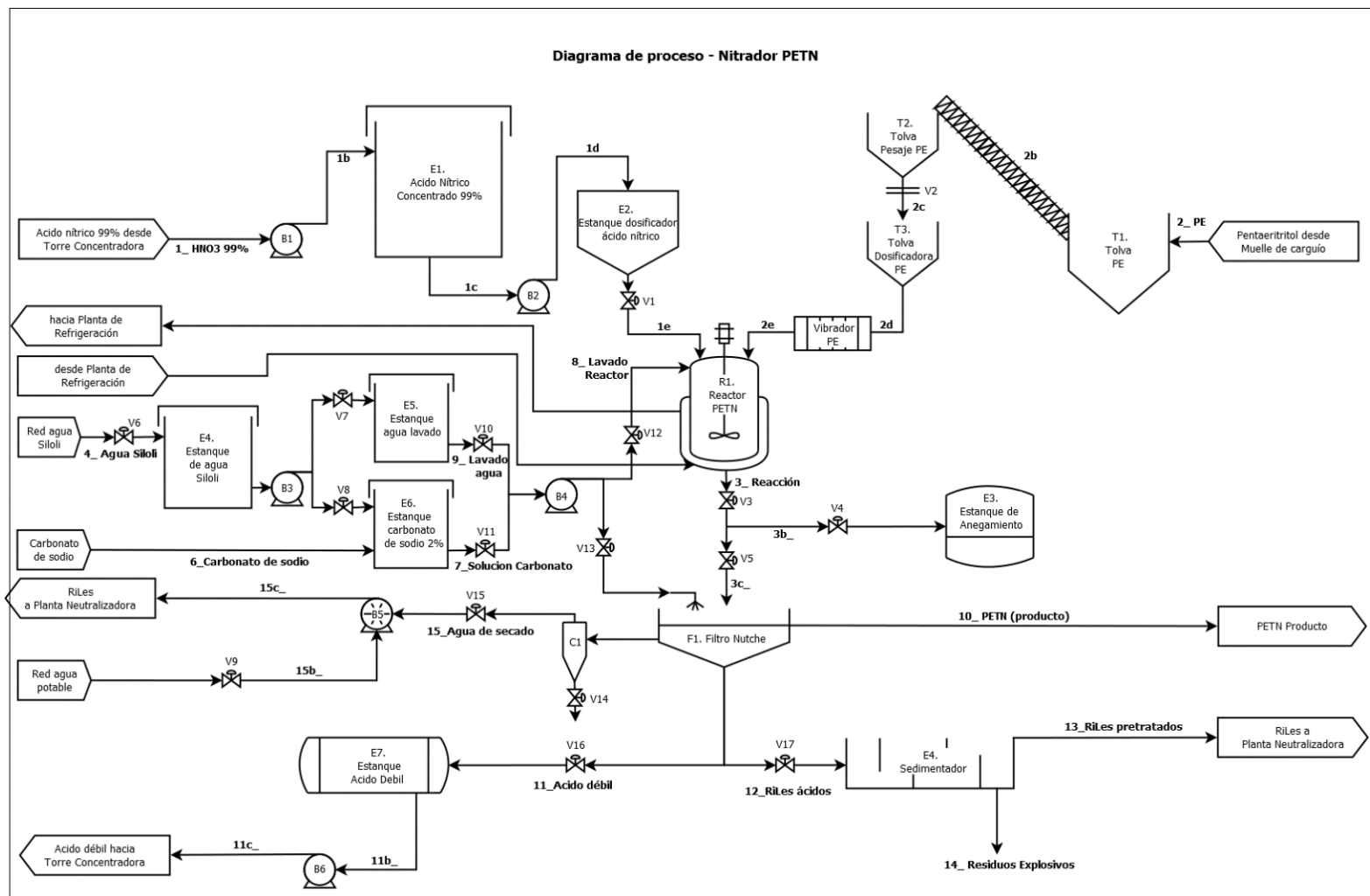


Figura 14: Diagrama de proceso Nitrador de PETN.

El proceso de fabricación de PETN comienza con la cuantificación de los reactivos que se utilizarán en la reacción. Para esto se debe contar con ácido nítrico concentrado en el estanque E1 y pentaeritritol en la tolva T1. La operación de llenado del estanque de ácido nítrico concentrado (E1) se realiza solo una vez al comenzar el turno, en cambio el llenado de la tolva de pentaeritritol (T1) se debe realizar una vez cada cuatro cargas del reactor.

Una vez que contamos con los reactivos, se debe cuantificar la cantidad necesaria que precisa la reacción, para el caso del ácido nítrico, se realiza una cuantificación en volumen, en el estanque E2 y para el pentaeritritol se verifica el peso del reactivo en la tolva de pesaje (T2).

Como último paso del proceso de preparación, se debe enviar el ácido nítrico al Reactor (R1) y poner en funcionamiento el agitador del mismo. Además se debe realizar una confirmación de las variables necesarias para comenzar la reacción de nitración. Estas variables son monitoreadas por el sistema de control, pero se requiere la autorización del operador para comenzar la nitración.

Variable	Condición
Presencia de PE en la tolva de dosificación	Verdadero
Agitador funcionando	velocidad angular > 320 RPM
Nivel del Reactor (R1)	nivel > 90%
Nivel estanque de anegamiento (E3)	nivel > 50%
Flujo de refrigerante	Verdadero
Posición de válvula V3	Cerrada
Posición de válvula V4	Abierta
Posición de válvula V5	Cerrada

Tabla 7: Variables que permiten el inicio de la reacción de nitración.

Durante la reacción de nitración se debe verificar que la temperatura se encuentre dentro del rango de operación normal, en este caso 30°C con una tolerancia máxima de 10°C. En caso que la temperatura supere los 40°C se detiene la reacción para que el operador pueda verificar si existe una desviación que cause este incremento en la temperatura. Si por algún motivo la temperatura sigue aumentando aun cuando se ha detenido la dosificación de pentaeritritol y esta supera los 50°C, se activa automáticamente la alarma de sonora y todo el contenido del reactor es enviado al estanque de anegamiento, el cual debe estar hasta un nivel de 50% con agua y agitación por aire.

En caso que la reacción finalice en forma normal, el contenido del reactor es descargado por gravedad hacia el filtro de malla, llamado filtro Nutche. En la parte superior del filtro queda el producto PETN como torta y en la parte inferior el filtrado con ácido concentrado aproximadamente al 83% en peso.

Una vez finalizada la descarga, se pone en funcionamiento la bomba de vacío, para acelerar el proceso de filtrado y luego el ácido filtrado es enviado al estanque de ácido débil (E7). Luego el ácido es enviado mediante la bomba de diafragma (B6) hacia la Torre Concentradora de Ácido nítrico donde es reconcentrado hasta 99%.

Una vez retirado el ácido, comienza el proceso de acondicionamiento del producto, el cual debe ser llevado a sus parámetros de calidad:

Parámetro	Valor
Acidez	< 0,34% ácido nítrico
Humedad	< 12%

Tabla 8: Parámetros de calidad de PETN producto.

Para ajustar la concentración de ácido nítrico, se realiza el proceso de lavado. Este comienza aplicando agua al Reactor (R1) mediante aspersores y luego aplicando agua de la misma manera sobre el filtro malla. Se realizan 3 lavados además del lavado del Reactor, como se indica en la tabla:

Lavado	Volumen [L]	Tiempo Lavado [min]	Tiempo Vacío [min]
Reactor	20	1	-
1° (agua)	60	2	1
2° (solución carbonato de sodio)	90	3	1
3° (agua)	60	2	1

Tabla 9: Variables del proceso de lavado.

Conforme se van realizando las etapas de lavado, el Ril generado es enviado al Sedimentador (E4) y luego a la Planta Neutralizadora.

Los residuos explosivos que se acumulan en el sedimentador son retirados durante un aseo completo de la unidad que se realiza en forma semanal y son dispuestos como basura explosiva.

Cada etapa de lavado en el filtro, es seguida de una etapa de vacío. Esto permite realizar el proceso de filtrado de una forma más rápida que una filtración gravimétrica.

Finalizado el proceso de lavado, comienza el secado de la torta. Esto se realiza circulando aire atmosférico a través de esta, extrayéndolo desde la bomba de vacío, con el objetivo de ajustar humedad.

Una vez realizado esto, el producto PETN se retira mediante una delicada operación manual desde encima de la malla del filtro, para ser embazado en bolsas y luego en barricas para su transporte

En la siguiente tabla se indica una lista de tareas junto al tiempo y la secuencia en la que estas se realizan.

N°	Tarea	1 hora						1 hora						1 hora					
		10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m
1	Llenado de Estanque de ácido nítrico concentrado (E1) *																		
2	Envío de ácido nítrico a Estanque dosificador de ácido (E2)																		
3	Envío de ácido nítrico a Reactor (R1)																		
4	Llenado de Tolva de pentaeritritol (T1) **																		
5	Envío de pentaeritritol a Tolva de pesaje (T2)																		
6	Descarga de pentaeritritol a Tolva de dosificación (T3)																		
7	Revisión de cumplimiento de condiciones de Nitración																		
8	Dosificación de pentaeritritol al Reactor (R1)																		
9	Descarga del Reactor (R1)																		
10	Traspaso de ácido usado a Estanque de ácido débil (E7)																		
11	Envío de ácido débil desde estanque E7 hacia Torre Concentradora																		
12	Lavado del Reactor (R1) y descarga de lavado hacia filtro (F1)																		
13	Primer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																		
14	Segundo lavado con carbonato de sodio en el Filtro Nutche (F1)																		
15	Tercer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																		
16	Secado del producto																		
17	Descarga manual del producto en el Filtro (F1)																		

N°	Tarea	1 hora			2 horas						3 horas					
		10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m
1	Llenado de Estanque de ácido nítrico concentrado (E1) *															
2	Envío de ácido nítrico a Estanque dosificador de ácido (E2)															
3	Envío de ácido nítrico a Reactor (R1)															
4	Llenado de Tolva de pentaeritritol (T1) **															
5	Envío de pentaeritritol a Tolva de pesaje (T2)															
6	Descarga de pentaeritritol a Tolva de dosificación (T3)															
7	Revisión de cumplimiento de condiciones de Nitración															
8	Dosificación de pentaeritritol al Reactor (R1)															
9	Descarga del Reactor (R1)															
10	Traspaso de ácido usado a Estanque de ácido débil (E7)															
11	Envío de ácido débil desde estanque E7 hacia Torre Concentradora															
12	Lavado del Reactor (R1) y descarga de lavado hacia filtro (F1)															
13	Primer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)															
14	Segundo lavado con carbonato de sodio en el Filtro Nutche (F1)															
15	Tercer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)															
16	Secado del producto															
17	Descarga manual del producto en el Filtro (F1)															

*	Se realiza una vez por turno
**	Se realiza 3 veces cada turno

Tabla 10: Gantt del proceso de nitración en el Nitrador de PETN.

La primera tarea se realiza una vez al iniciar el turno y la cuarta tarea se realiza cada 4 cargas o 3 veces al turno según la disponibilidad de pentaeritritol.

La primera carga del turno toma aproximadamente 2 horas en ser fabricada, ya que la mayoría de las tareas se realizan en forma secuencial, pero a partir de la segunda carga, se pueden realizar tareas en paralelo, lo que permite fabricar un lote cada 45 minutos.

4.4 Balance de Materia Nitrador de PETN

La fabricación de pentaeritritol-tetranitrato (PETN) se realiza por lotes de 250 Kg en forma semiautomática al combinar pentaeritritol con ácido nítrico en exceso. Una vez terminada la reacción, se separa la mezcla de ácido diluido del producto en un filtro de malla.

El ácido nítrico diluido es enviado a la Torre Concentradora y el producto es lavado y secado para llevarlo a los parámetros de acidez y humedad requeridos.

El producto es retirado desde la superficie del filtro y el agua de lavado es enviada a la planta de Tratamiento de Riles.

En el Nitrado se fabrican 2 productos distintos, dependiendo del destino que se le dará al PETN. En este caso varía la cantidad de dipentaeritritol para cada una de las fabricaciones. Para la fabricación de PETN se utiliza un contenido de 0,6% de dipentaeritritol si tiene como destino APD y 1,0% si tiene como destino Refinería.

Para todos los casos se utiliza un valor de conversión de la reacción de nitración de 99%. Esto está justificado en forma empírica por el balance de masa global comparado con la producción de PETN en la Planta.

4.4.1 Balance para fabricación de PETN con destino APD

Se realizará el balance de materia completo para la fabricación del producto PETN con destino APD, comenzando con un balance en el reactor, luego en el filtro de malla, en el sedimentador y finalmente en el ciclo de lavado.

4.4.1.1 Balance en el Reactor para fabricación de PETN con destino APD

Al realizar el balance de materia en el reactor, tomando como referencia la *Figura 10: Diagrama de proceso Nitrador de PETN*, se puede calcular la descarga del Reactor (corriente n°3), tomando como referencia la masa de PE de 114 [Kg] (corriente n°1) y la masa de ácido nítrico de 530 [Kg] (corriente n°2).

Para realizar el balance de materia se consideran 2 reacciones paralelas: la nitración de pentaeritritol y dipentaeritritol.

La concentración de ácido nítrico utilizado para el balance es de 99,0% en peso ya que esta es la concentración promedio utilizada en este proceso.

Se presenta una tabla con los parámetros utilizados para realizar el balance de materia:

Parámetro	Valor	Unidades
Conversión reacción nitración	99,0%	
Masa inicial PE (total)	114	Kg
Masa inicial HNO ₃	530,0	Kg
Concentración HNO ₃	99,0%	
% Dipentaeritritol APD	0,6%	

Tabla 11: Parámetros utilizados en el balance de materia del Reactor.

Al fabricar PETN con destino APD, se utiliza un total de 114 [Kg] de poliol, formado por 113,3 [Kg] de pentaeritritol (PE) y 0,7 [Kg] de dipentaeritritol (DiPE), los que reaccionan en forma paralela en

el reactor para formar 260,6 [Kg] de pentaeritritol-tetranitrato (PETN) y 1,4 [Kg] de dipentaeritritol-hexanitrato (DiPEHN).

	1 PE	+	4 HNO ₃	->	1 PETN	+	4 H ₂ O
ni [Kmol]	0,833		8,327				0,294
nr [Kmol]	0,824		3,297		0,824		3,297
nf [Kmol]	0,008		5,030		0,824		3,591
mi [Kg]	113,3		524,7				5,3
mr [Kg]	112,2		207,8		260,6		59,4
mf [Kg]	1,1		316,9		260,6		64,7

Tabla 12: Reacción de nitración de pentaeritritol (APD).

	1 DiPE	+	6 HNO ₃	->	1 DiPEHN	+	6 H ₂ O
ni [Kmol]	0,003		5,030				3,591
nr [Kmol]	0,003		0,016		0,003		0,016
nf [Kmol]	0,000		5,014		0,003		3,607
mi [Kg]	0,7		316,9				64,7
mr [Kg]	0,7		1,0		1,4		0,3
mf [Kg]	0,0		315,9		1,4		65,0

Tabla 13: Reacción de nitración de dipentaeritritol (APD)

Una vez finalizada la reacción, se descarga el contenido del reactor en el filtro de malla, donde se separa el producto del ácido diluido.

4.4.1.2 Balance en el Filtro de malla para fabricación de PETN con destino APD

Para realizar el balance en el filtro de malla se utilizaron datos de laboratorio y mediciones realizadas en la concentración de agua ácida de lavado a la salida del filtro.

El primer supuesto utilizado en el balance es la concentración de ácido débil que es enviado a la Torre Concentradora. El valor promedio reportado por laboratorio para la concentración de este ácido es de 85% en peso.

Se realizaron mediciones en laboratorio para determinar la concentración promedio de PETN disuelto en ácido nítrico 85% a temperatura ambiente, obteniéndose como resultado una concentración de 2 g/L. Esto equivale a 0,14% en peso de PETN en la solución de ácido nítrico.

La información reportada por el laboratorio indica la masa total de compuestos nitrados, no distingue entre los compuestos PETN y DiPEHN, por lo tanto este valor se considera la suma de ambos. Para efectos del balance de materia se considerará que la cantidad de PETN y DiPEHN disuelto es una cantidad proporcional según la masa generada en cada reacción de nitración.

Se supone además que el PETN (y DiPEHN) disuelto es un porcentaje similar que pasa a través del filtro de malla, como PETN en suspensión. No se han realizado análisis de laboratorio que confirmen este supuesto, solo está sustentado en el balance global de PETN en proceso.

Finalmente se utiliza un valor de 35% para el ácido que queda retenido en el “queque” de producto una vez realizado el filtrado. Este porcentaje de ácido será concuerda con el ácido nítrico retirado en el proceso de lavado.

Parámetro	Valor
[HNO ₃] Traspaso	85,0%
PETN (+Di-PETN) disuelto en HNO ₃	0,14%
PETN (+Di-PETN) suspendido en HNO ₃	0,14%
% HNO ₃ retenido en PETN	35%

Tabla 14: Parámetros utilizados en el balance de materia del Filtro de malla para APD.

Se le llama comúnmente “Traspaso” al proceso de enviar el ácido débil (85% en peso) desde el Filtro hacia el estanque de ácido débil. Filtrado corresponde al producto “ácido”. Este luego será sometido al proceso de lavado.

APD	PE	DiPE	HNO ₃	PETN	DiPEHN	H ₂ O
Traspaso	0,00	0,000	205,35	0,572	0,003	36,24
Filtrado	1,13	0,007	110,57	259,98	1,39	28,75

Tabla 15: Balance de materia en Filtro de malla para APD.

4.4.1.3 Balance del ciclo de lavado para fabricación de PETN con destino APD

El proceso de lavado tiene por objetivo llevar el PETN producto a las condiciones de acidez y humedad requeridas por el cliente, según la *Tabla 5: Parámetros de calidad de PETN producto*

Este proceso cuenta con 4 etapas, que comienzan con un lavado del reactor y luego 3 lavados en el filtro de malla.

El lavado del reactor tiene un volumen de 20 Litros, luego se realiza el primer lavado del filtro, con un volumen de 60 Litros. Ambos lavados son realizados con agua y se miden en forma conjunta, ya que el proceso no permite tomar una muestra entre estas etapas.

El agua desplaza el ácido nítrico contenido en el PETN, además de una cantidad mínima de PE y Di-PE.

Los compuestos nitrados son prácticamente insolubles en agua, por lo cual no se ven afectados por el proceso de lavado.

La concentración de salida de ácido se ajustó según los datos de concentración de ácido obtenido en cada una de las etapas y considerando además el volumen de cada uno de los lavados. En el primer lavado se generaron 181 Kg (132 Litros) de Riles con una concentración de ácido de 60% en peso.

El PE es más soluble en agua que el PETN, por lo cual es extraído completamente y proporcionalmente según el volumen de cada lavado al paso de los 3 lavados. Se aplica el mismo criterio al Di-PE.

De esta forma se obtiene la concentración de salida del RiL proveniente del primer lavado, además de la concentración del producto sobre el filtro.

APD	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPEHN [Kg]	H2O [Kg]
RiL 1° Lav.	0,41	0,002	108,36			72,24
Filtrado	0,72	0,004	2,21	259,98	1,39	36,51

Tabla 16: Balance de materia en el 1° lavado APD.

Para el segundo lavado, se aplican 80 Litros de una solución de carbonato de sodio con una concentración de 2% en peso.

Se consideró que la concentración de ácido nítrico para el RiL generado en el segundo lavado es de un 3,3% en peso y la cantidad de PE y Di-PE es proporcional al volumen de agua de lavado, en función del agua total aplicada en el proceso de lavado.

APD	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPEHN [Kg]	H2O [Kg]	NaHCO3 [Kg]
RiL 2° Lav.	0,44	0,003	2,17			63,51	1,80
Filtrado	0,30	0,002	0,04	259,98	1,39	63,00	

Tabla 17: Balance de materia en el 2° lavado APD.

En el tercer lavado, se aplican 60 Litros de agua. Se considera una concentración de salida del RiL de un 0,3% en peso de ácido nítrico.

El producto se mantiene con un 30% de humedad, al final de cada una de las etapas de lavado. Esta agua será extraída en el proceso de secado, que se realizará a continuación.

APD	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPEHN [Kg]	H2O [Kg]
RiL 3° Lav.	0,30	0,002	0,04			76,95
Filtrado	0,00	0,000	0,00	259,98	1,39	46,06

Tabla 18: Balance de materia en el 3° lavado APD.

4.4.1.4 Balance de la etapa de secado para fabricación de PETN con destino APD

El proceso de secado se realiza utilizando aire atmosférico extraído por una bomba de vacío ubicada en la parte inferior de la malla del filtro. El proceso de filtrado toma 15 minutos y se obtiene el producto con una humedad promedio de un 10% en peso.

4.4.1.5 Resumen del balance de materia de PETN con destino APD

Para la fabricación de 290,5 Kg de PETN con destino APD, se utilizan 530 Kg de ácido nítrico 99% en peso y 114 Kg de PE con un 0,6% de DiPE. En el proceso se recuperan 242,2 Kg de ácido nítrico 84,8%. Además se utilizan 230 Litros de agua para proceso y se generan 326,2 Kg de RiLes con una concentración promedio de 33,9% de ácido nítrico.

La tabla del balance de materia, se realiza en relación a *Figura 14: Diagrama de proceso Nitrador de PETN*.

Balance de Materia APD [Kg]															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		113,3	1,1									1,1		1,1	
DiPE		0,7	0,01									0,01		0,01	
HNO3	524,7		315,9								205,4	110,6	110,6		
PETN			260,6							260,0	0,6				
DiPEHN			1,4							1,4	0,0				
H2O	5,3		85,0	230,0	140,0		90,0	20,0	120,0	29,2	36,2	212,7	212,7		16,9
NaHCO3						1,8	1,8					1,8	1,8		
Total [Kg]	530,0	114,0	664,0	230,0	140,0	1,8	91,8	20,0	120,0	290,5	242,2	326,2	325,1	1,1	16,9

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		99,4%	0,2%									0,3%		99,4%	
DiPE		0,6%	0,0%											0,6%	
HNO3	99,0%		47,6%								84,8%	33,9%	34,0%		
PETN			39,2%							89,5%	0,2%				
DiPEHN			0,2%							0,5%	0,0%				
H2O	1,0%		12,8%	100,0%	100,0%		98,0%	100,0%	100,0%	10,0%	15,0%	65,2%	65,4%		100,0%
NaHCO3						100,0%	2,0%					0,6%	0,6%		
Total [%]	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabla 19: Resumen balance de materia producción de PETN destino APD.

4.4.2 Balance para fabricación de PETN con destino Refinería.

Se realizará el balance completo para la fabricación del producto PETN con destino Refinería, comenzando con un balance de materia en el reactor, luego en el filtro de malla, en el sedimentador y finalmente en el ciclo de lavado.

4.4.2.1 Balance en el Reactor para fabricación de PETN con destino Refinería.

Al realizar el balance de materia en el reactor, tomando como referencia la *Figura 10: Diagrama de proceso Nitrador de PETN*, se puede calcular la descarga del Reactor (corriente n°3), tomando como referencia la masa de PE de 114 [Kg] (corriente n°1) y la masa de ácido nítrico de 530 [Kg] (corriente n°2).

Para realizar el balance de materia se consideran 2 reacciones paralelas: la nitración de pentaeritritol y dipentaeritritol.

La diferencia entre la fabricación de PETN con destino APD y Refinería consiste en la cantidad de dipentaeritritol adicionada. Se conserva la masa total de poliol de 114 Kg, pero con un 1% en peso de dipentaeritritol.

La concentración de ácido nítrico utilizado para el balance es de 99,0% en peso ya que esta es la concentración promedio utilizada en este proceso.

Se presenta una tabla con los parámetros utilizados para realizar el balance de materia:

Parámetro	Valor	Unidades
Conversión reacción nitración	99,0%	
Masa inicial PE (total)	114	Kg
Masa inicial HNO ₃	530,0	Kg
Concentración HNO ₃	99,0%	
% Dipentaeritritol Refinería	1,0%	

Tabla 20: Parámetros utilizados en el balance de materia del Reactor.

Al fabricar PETN con destino APD, se utiliza un total de 114 [Kg] de poliol, formado por 112,9 [Kg] de pentaeritritol (PE) y 1,1 [Kg] de dipentaeritritol (DiPE), los que reaccionan en forma paralela en el reactor para formar 259,5 [Kg] de pentaeritritol-tetranitrato (PETN) y 2,3 [Kg] de dipentaeritritol-tetranitrato (DiPEHN).

	1 PE	+	4 HNO3	->	1 PETN	+	4 H2O
ni [Kmol]	0,829		8,327				0,294
nr [Kmol]	0,821		3,284		0,821		3,284
nf [Kmol]	0,008		5,043		0,821		3,578
mi [Kg]	112,9		524,7				5,3
mr [Kg]	111,7		206,9		259,5		59,2
mf [Kg]	1,1		317,8		259,5		64,5

Tabla 21: Reacción de nitración de pentaeritritol (Refinería).

	1 DiPE	+	6 HNO3	->	1 DiPEHN	+	6 H2O
ni [Kmol]	0,004		5,043				3,578
nr [Kmol]	0,004		0,027		0,004		0,027
nf [Kmol]	0,000		5,016		0,004		3,605
mi [Kg]	1,1		317,8				64,5
mr [Kg]	1,1		1,7		2,3		0,5
mf [Kg]	0,0		316,1		2,3		64,9

Tabla 22: Reacción de nitración de dipentaeritritol (Refinería).

Una vez finalizada la reacción, se descarga el contenido del reactor en el filtro de malla, donde se separa el producto del ácido diluido.

4.4.2.2 Balance en el Filtro de malla para fabricación de PETN con destino Refinería.

Para realizar el balance en el filtro de malla para la fabricación de PETN con destino Refinería se utilizaron los mismos supuestos que en la sección: 4.3.1.2 Balance en el Filtro de malla para fabricación de PETN con destino APD

A diferencia del balance para APD aquí se utiliza un valor de 40% para el ácido que queda retenido en el “queque” de producto una vez realizado el filtrado. Este porcentaje de ácido será concuerda con el ácido nítrico retirado en el proceso de lavado.

Parámetro	Valor
[HNO ₃] Traspaso	85,0%
PETN (+Di-PETN) disuelto en HNO ₃	0,14%
PETN (+Di-PETN) suspendido en HNO ₃	0,14%
% HNO ₃ retenido en PETN	40%

Tabla 23: Parámetros utilizados en el balance de materia del Filtro de malla para Refinería.

Se le llama comúnmente “Traspaso” al proceso de enviar el ácido débil desde el Filtro hacia el estanque de ácido débil. Filtrado corresponde al producto “ácido”. Este luego será sometido al proceso de lavado.

Refinería	PE	DiPE	HNO ₃	PETN	DiPEHN	H ₂ O
Traspaso	0,00	0,00	189,65	0,570	0,005	33,47
Filtrado	1,13	0,01	126,44	258,93	2,32	31,47

Tabla 24: Balance de materia en Filtro de malla para Refinería.

4.4.2.3 Balance del ciclo de lavado para fabricación de PETN con destino Refinería

El proceso de lavado tiene por objetivo llevar el PETN producto a las condiciones de acidez y humedad requeridas por el cliente, según la *Tabla 5: Parámetros de calidad de PETN producto*

El balance para el ciclo de lavado para la fabricación de PETN con destino APD utiliza los mismos parámetros que el destino APD, pero en este caso se obtienen 185,3 Kg (131 L) de Riles con una concentración de ácido nítrico de un 67% en peso. El aumento en la concentración de ácido nítrico respecto a la primera etapa de lavado de producción APD, se produce porque en la fabricación Refinería se retiene una mayor cantidad de ácido nítrico por el aumento en la adición de dipentaeritritol.

Refinería	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPETN [Kg]	H2O [Kg]
RiL 1° Lav.	0,39	0,004	123,91			61,03
Filtrado	0,74	0,007	2,53	258,93	2,32	42,69

Tabla 25: Balance de materia en el 1° lavado Refinería.

Para el segundo lavado, se aplican 90 Litros de una solución de carbonato de sodio con una concentración de 3,8% en peso.

Refinería	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPETN [Kg]	H2O [Kg]	NaHCO3 [Kg]
RiL 2° Lav.	0,44	0,004	2,48			63,61	1,80
Filtrado	0,29	0,003	0,05	258,93	2,32	42,59	

Tabla 26: Balance de materia en el 2° lavado Refinería.

En el tercer lavado, se aplican 60 Litros de agua. Se considera una concentración de salida del RiL de un 0,07% en peso de ácido nítrico.

Refinería	PE [Kg]	DiPE [Kg]	HNO3 [Kg]	PETN [Kg]	DiPETN [Kg]	H2O [Kg]
RiL 3° Lav.	0,29	0,003	0,05			73,92
Filtrado	0,00	0,000	0,00	258,93	2,32	45,61

Tabla 27: Balance de materia en el 3° lavado Refinería.

4.4.2.4 Balance de la etapa de secado para fabricación de PETN con destino Refinería

El proceso de secado se realiza utilizando aire atmosférico extraído por una bomba de vacío ubicada en la parte inferior de la malla del filtro. El proceso de filtrado toma 15 minutos y se obtiene el producto con una humedad promedio de un 10% en peso.

4.4.2.5 Resumen del balance de materia de PETN con destino Refinería

Para la fabricación de 290,3 Kg de PETN con destino APD, se utilizan 530 Kg de ácido nítrico 99% y 114 Kg de PE con un 1% de DiPE. En el proceso se recuperan 223,7 Kg de ácido nítrico 84,8%. Además se utilizan 230 Litros de agua para proceso y se generan 327,9 Kg de RiLes con una concentración promedio de 38,6% de ácido nítrico.

Balance de Materia REFINERIA [Kg]															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		112,9	1,1									1,1		1,1	
DiPE		1,1	0,01									0,01		0,01	
HNO3	524,7		316,1							0,0	189,7	126,4	126,4		
PETN			259,5							258,9	0,6				
DiPEHN			2,3							2,3					
H2O	5,3		84,9	230,0	140,0		90,0	20,0	120,0	29,0	33,5	198,6	198,6		33,9
NaHCO3						1,8	1,8					1,8	1,8		
Total [Kg]	530,0	114,0	664,0	230,0	140,0	1,8	91,8	20,0	120,0	290,3	223,7	327,9	326,8	1,1	33,9

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		99,0%	0,2%									0,3%		99,0%	
DiPE		1,0%	0,0%									0,0%		1,0%	
HNO3	99,0%		47,6%							0,0%	84,8%	38,6%	38,7%		
PETN			39,1%							89,2%	0,3%				
DiPEHN			0,4%							0,8%					
H2O	1,0%		12,8%	100,0%	100,0%		98,0%	100,0%	100,0%	10,0%	15,0%	60,5%	60,8%		100,0%
NaHCO3						100,0%	2,0%					0,5%	0,6%		
Total [%]	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabla 28: Balance de materia para la fabricación de PETN con destino Refinería.

4.4.3 Balance ponderado anual para la fabricación de PETN.

Durante un turno de 12 horas, generalmente se fabrica 7 cargas con destino APD y 4 para Refinería. El promedio de fabricación es de 11 cargas por turno. Además se consideran 48 turnos por mes.

A continuación se muestra el diagrama de bloques que representa el balance de materia ponderado para la producción anual de PETN.

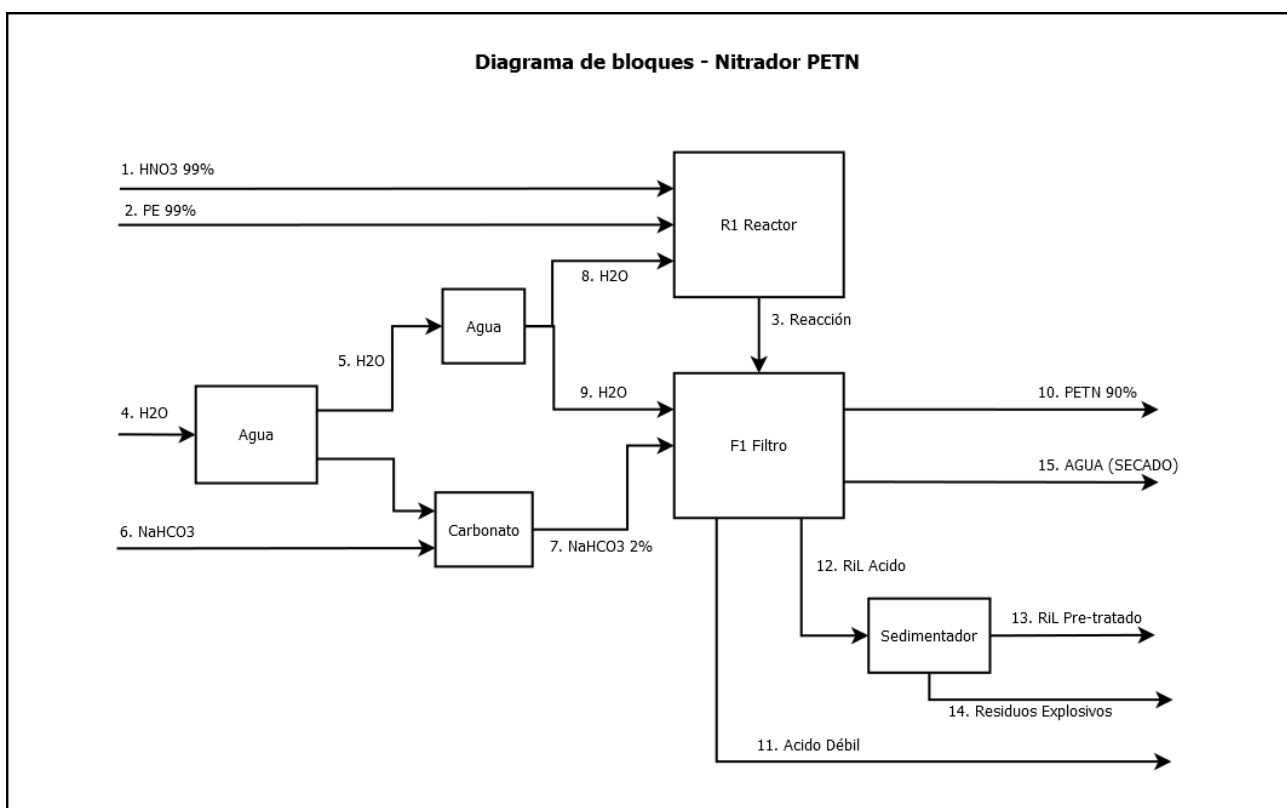


Figura 15: Diagrama de bloques Nitrador de PETN.

Realizando un promedio ponderado, se puede obtener un global anual de la unidad.

Balance de Materia (anual) en toneladas															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		717	7									7		7	
DiPE		5													
HNO3	3.324		2.002								1.265	737	737		
PETN			1.648							1.645	4				
DiPEHN			11							11					
H2O	34		538	1.457	887		570	127	760	184	223	1.315	1.315		146
NaHCO3						11	11					11	11		
NaNO3															
Total [Ton]	3.358	722	4.207	1.457	887	11	582	127	760	1.840	1.492	2.071	2.064	7	146

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PE		99,3%	0,2%									0,3%		100,0%	
DiPE		0,7%													
HNO3	99,0%		47,6%								84,8%	35,6%	35,7%		
PETN			39,2%							89,4%	0,2%				
DiPEHN			0,3%							0,6%					
H2O	1,0%		12,8%	100,0%	100,0%		98,0%	100,0%	100,0%	10,0%	15,0%	63,5%	63,7%		100,0%
NaHCO3						100,0%	2,0%					0,6%	0,6%		
NaNO3															
Total [%]	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabla 29: Balance ponderado anual para la fabricación de PETN

Se utilizan 3.358 Toneladas de ácido nítrico 99% y 722 Toneladas de pentaeritritol 99,3%, para producir 1840 Toneladas de PETN con un 10% de humedad. En el proceso, se utilizan 1457 Toneladas de agua industrial y 11 Toneladas de carbonato de sodio y se generan como residuos: 1492 Toneladas de ácido nítrico débil 85%, 2071 Toneladas de RiLes ácidos con un 35,6% de ácido nítrico, además de 7 Toneladas de residuos explosivos.

4.5 Filosofía de Control

El objetivo principal de la estrategia de control es brindar las condiciones para producir PETN en forma segura, con la calidad requerida por los clientes y minimizando el impacto en el medio ambiente.

El proceso comienza con la preparación de los reactivos a utilizar en la reacción. Se asegura la disponibilidad de ácido nítrico en la unidad mediante LiT-1 en el estanque de ácido concentrado E1. Luego se realiza la cuantificación volumétrica de ácido nítrico, utilizando LS-2 en el estanque dosificador E2.

La dosificación de pentaeritritol se realiza desde la tolva de PE T1, para luego ser transportada a la tolva de pesaje T2 utilizando el tornillo sin fin M1. En la tolva T2 se mide la masa de reactivo, utilizando WT-4 y una vez cuantificada la masa de pentaeritritol a utilizar en la reacción, se envía a la tolva dosificadora de PE T3.

Una vez cuantificados los reactivos, se deben vaciar al reactor: primero se envía el ácido, que cae por gravedad al abrir la válvula V1. Una vez alcanzado el nivel predefinido en el reactor, además de todas las condiciones definidas para la nitración en la *Tabla 4: Variables que permiten el inicio de la reacción de nitración.*, se permite la dosificación de pentaeritritol. Este se dosifica lentamente y controlado por la variable temperatura del reactor, a través del lazo de control TiC-14. Durante el proceso de reacción se mide la temperatura en forma redundante TiC-14 a/b. En caso que hubiera un aumento en la temperatura del reactor, por cualquier motivo se alcanza la alarma de temperatura de nivel alto THA-14. Se detendrá la reacción, parando la dosificación de pentaeritritol. Si por alguna razón la temperatura sigue subiendo y se supera el umbral de THHA-14. Entonces se abre la válvula de anegamiento V4, y se envía todo el contenido del reactor a un estanque con agua y agitación llamado Estanque de Anegamiento E3. Este cumple la tarea de diluir y enfriar al mismo tiempo. De esta forma se detiene la reacción y se evita un accidente grave en la unidad.

En caso que la reacción se realice dentro de parámetros normales de temperatura, lo cual ocurre habitualmente, la reacción finaliza al terminar de dosificar pentaeritritol. En este momento se abren las válvulas de descarga del reactor V3 y V5, además de cerrar V4, y el contenido del reactor es descargado al filtro de malla Filtro Nutche F1.

En la parte superior del filtro, queda el producto PETN y en la parte inferior, como filtrado, queda el ácido nítrico débil. El ácido es enviado al estanque de ácido débil E7, controlando la temperatura de este mediante TT-17. Si THA-17 sobrepasa 30°C se activa una alarma y se detiene el proceso de “traspaso” de ácido cerrando la válvula V-16. Este incremento de temperatura es señal que existe una desviación en el proceso y se debe encontrar la causa para continuar con el proceso.

Si el proceso de traspaso ocurre en forma normal, el ácido nítrico es enviado hacia la Torre Concentradora utilizando la bomba B6 que opera entre los límites alto y bajo que entrega el sensor de nivel LT-18.

Luego de enviar el ácido usado al estanque de ácido débil, comienza el proceso de lavado y posterior secado del producto. El proceso de lavado utiliza agua y solución de carbonato de sodio proveniente de los estanques E5 y E6. Mediante una secuencia predefinida se operan las válvulas V-10, V-11, V-12 y V-13 lo que permite lavar el reactor R1 y el PETN contenido en el Filtro Nutche F1.

Para alcanzar la humedad deseada del producto se utiliza la bomba de vacío B5, controlada por el vacuómetro PiT-22. Que permite realizar el secado en un tiempo óptimo y de esta forma obtener la humedad dentro de los parámetros requeridos.

A continuación se presenta el diagrama de instrumentación y la tabla resumen para la estrategia de control.

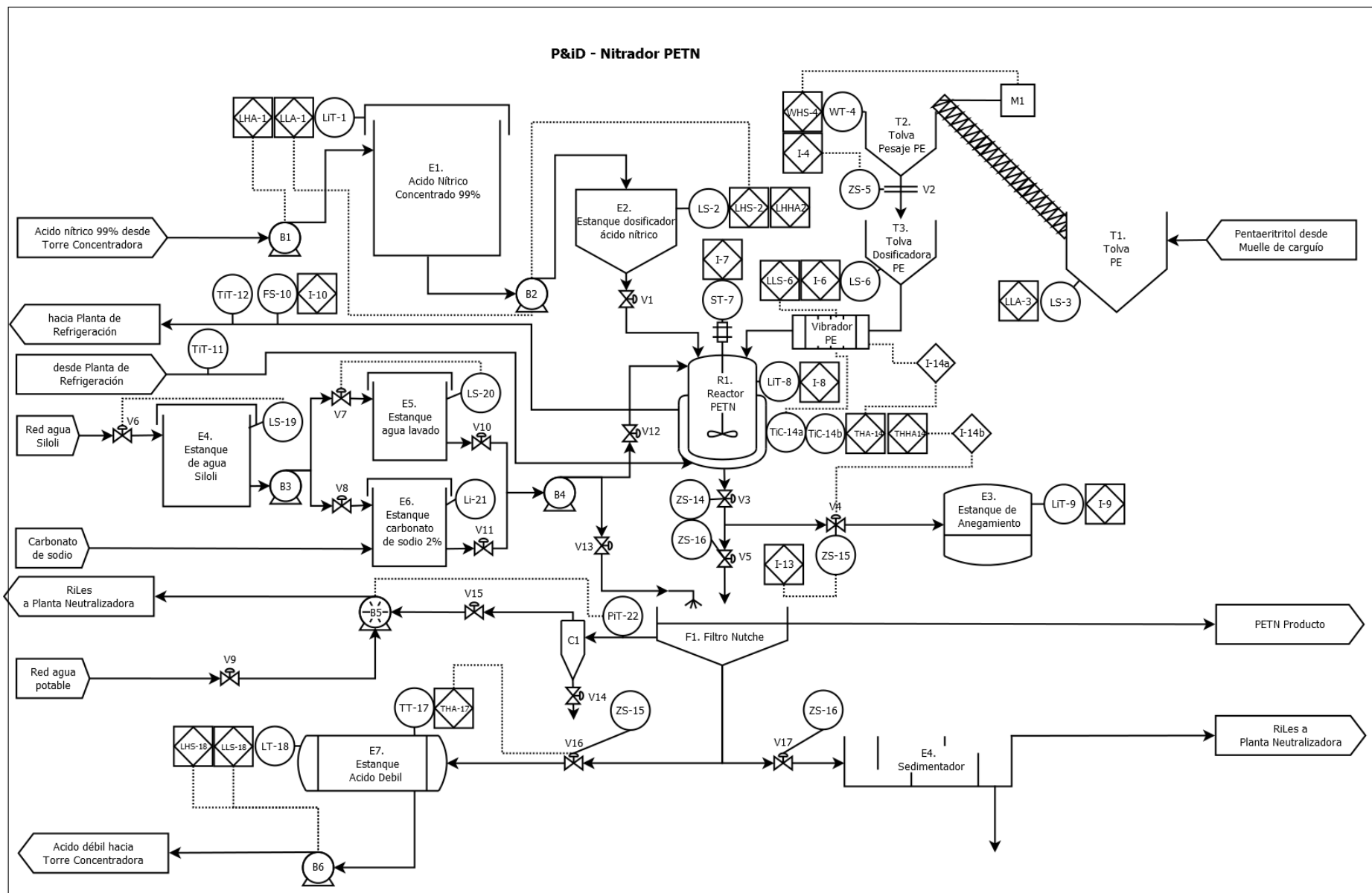


Figura 16: P&iD Nitrador PETN.

Objetivo	Control	Variable a controlar/monitorear	Actuador
Preparación de Reactivos	LiT-1	Transmisor de nivel de estanque de ácido concentrado E1.	
	LHA-1	Alarma de nivel alto estanque E1.	Detención de B1. Bomba de ácido nítrico
	LLA-1	Alarma de nivel bajo estanque E1.	Detención de B2. Bomba dosificadora de ácido nítrico
	LS-2	Switch de nivel de estanque dosificador de ácido concentrado E2	
	LHS-2	Alarma de nivel alto estanque E2.	Detención de B2. Bomba dosificadora de ácido nítrico
	LHHS-2	Alarma de nivel alto alto estanque E2.	Detención de B2. Bomba dosificadora de ácido nítrico
	LS-3	Switch de nivel de tolva de PE T1.	
	LLA-3	Alarma de nivel bajo tolva T1.	Detención de tornillo sinfín M1.
	WT-4	Transmisor de peso de tolva de pesaje de PE T2.	
	WHS-4	Switch de peso de tolva T2.	Detención de tornillo sinfín M1.
	I-4	Interlook 4 - Bloqueo de compuerta V2 si WT-4 < setpoint	Actuador neumático de compuerta V2. ZS-5 cerrado
	LS-6	Switch de nivel de tolva dosificadora de PE T3.	
Controlar la reacción	I-6	Interlook 6 - Bloqueo de vibrador de PE si LLS-6 esta activado	Vibrador de PE
	I-7	Interlook 7 - Bloqueo de nitración si ST-7 < setpoint	Vibrador de PE
	I-8	Interlook 8 - Bloqueo de nitración si LiT-8 < setpoint	Vibrador de PE
	I-9	Interlook 9 - Anegamiento si se activa THHA-14	Apertura de válvula V3
	I-10	Interlook 10 - Bloqueo de nitración si se desactiva FS-10	Vibrador de PE
	TiT-11	Transmisor de temperatura entrada de refrigeración	
	TiT-12	Transmisor de temperatura salida de refrigeración	
	I-13	Interlook 13 - Bloqueo de nitración si se abre V4	
	TiC-14 a/b	Controlador de temperatura de Reactor de PETN R1	Vibrador de PE

Tabla 30: Resumen de los objetivos de control (parte 1).

Objetivo	Control	Variable a controlar/monitorear	Actuador
Regeneración de residuos		Controlador en lazo abierto (traspaso de ácido usado)	ZS-15
		Controlador en lazo abierto (generación de RiLes)	ZS-16
	TT-17	Transmisor de temperatura estanque de ácido débil E7	
	THA-17	Alarma de temperatura alta de estanque E7	Cierra V16
	LT-18	Transmisor de nivel de estanque de ácido débil E7	
	LHS-18	Alarma de nivel alto estanque E7	Enciende bomba B6
	LLS-18	Alarma de nivel bajo estanque E7	Detiene bomba B6
Calidad del producto	LS-19	Switch de nivel de estanque de agua Siloli E4	Apertura de válvula V6
	LS-20	Switch de nivel de estanque de agua de lavado E5	Apertura de válvula V7
	LS-21	Switch de nivel de estanque de carbonato de sodio E6	Apertura de válvula V8
	PiT-22	Transmisor de presión (vacío) generado por bomba de vacío	
		Controlador en lazo abierto (lavado con agua)	V-12
		Controlador en lazo abierto (lavado con carbonato de sodio)	V-13

4.6 Layout de Equipos

La unidad Nitrador tiene 2 pisos: el reactor R1 y los dosificadores de reactivos: E2, T2 y T3 se encuentran en el 2° piso, el Filtro Nutche F1 se encuentra en el 1° piso, justo abajo del reactor R1, lo que permite la descarga del reactor por gravedad.

El 1° piso se divide en las zonas interior y exterior. En la zona interior se encuentra la zona de producción, donde está el filtro. Junto a esta se encuentra la sala de control y la sala de motores (CCM). Además el 1° nivel interior cuenta con una sala de cambio para el operador y una zona de recepción de PE. En la zona exterior se ubican los estanques de ácido, sedimentador y estanque de anegamiento.

Los equipos se distribuyen de la siguiente manera:

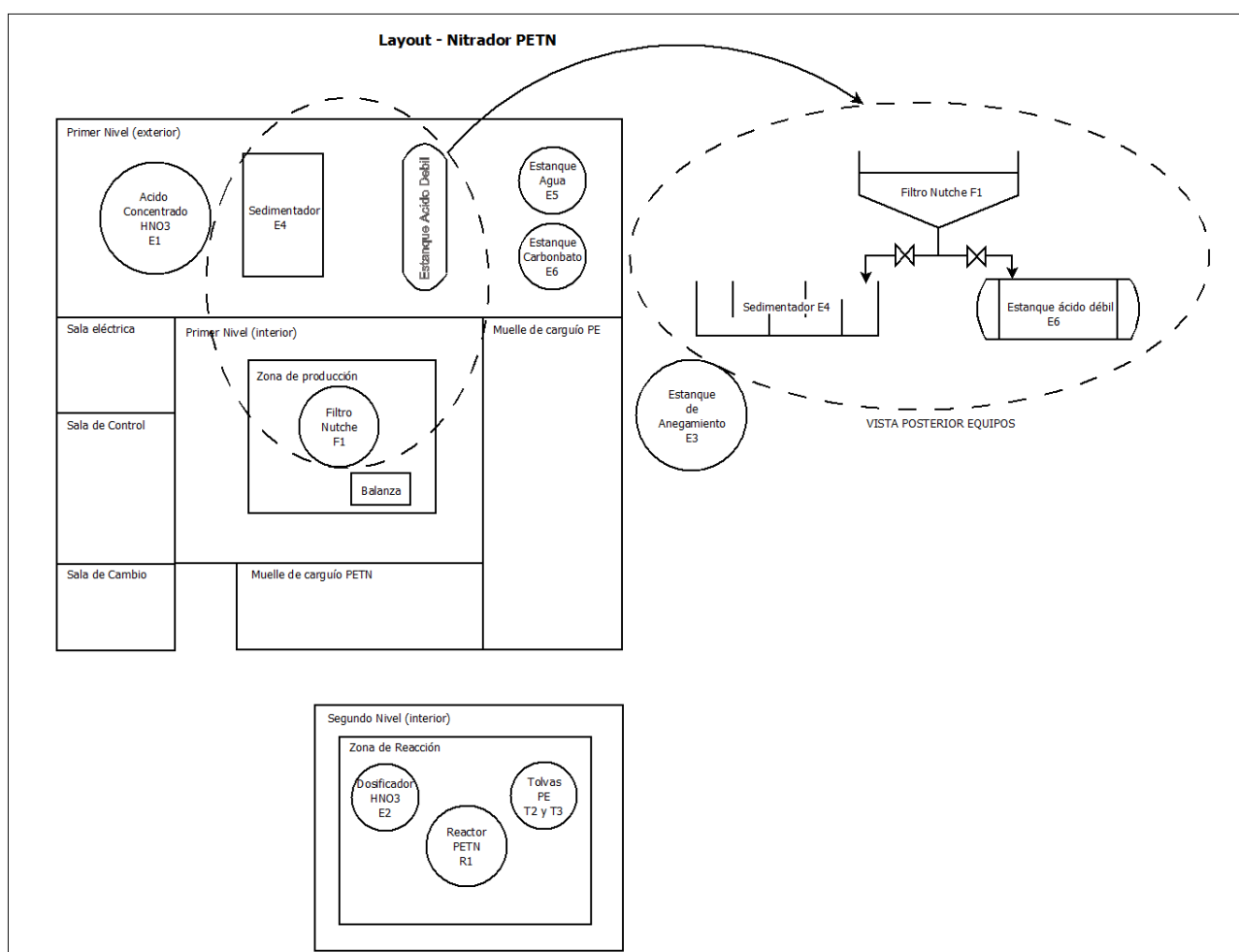


Figura 17: Layout Nitrador PETN.

4.7 Especificación de Servicios

Los servicios utilizados actualmente en el proceso de nitración son:

- Solución refrigerante de cloruro de sodio (salmuera) 10% en peso a -5°C .
- Agua de lavado: para este servicio se utiliza agua industrial (proveniente del río Siloli).

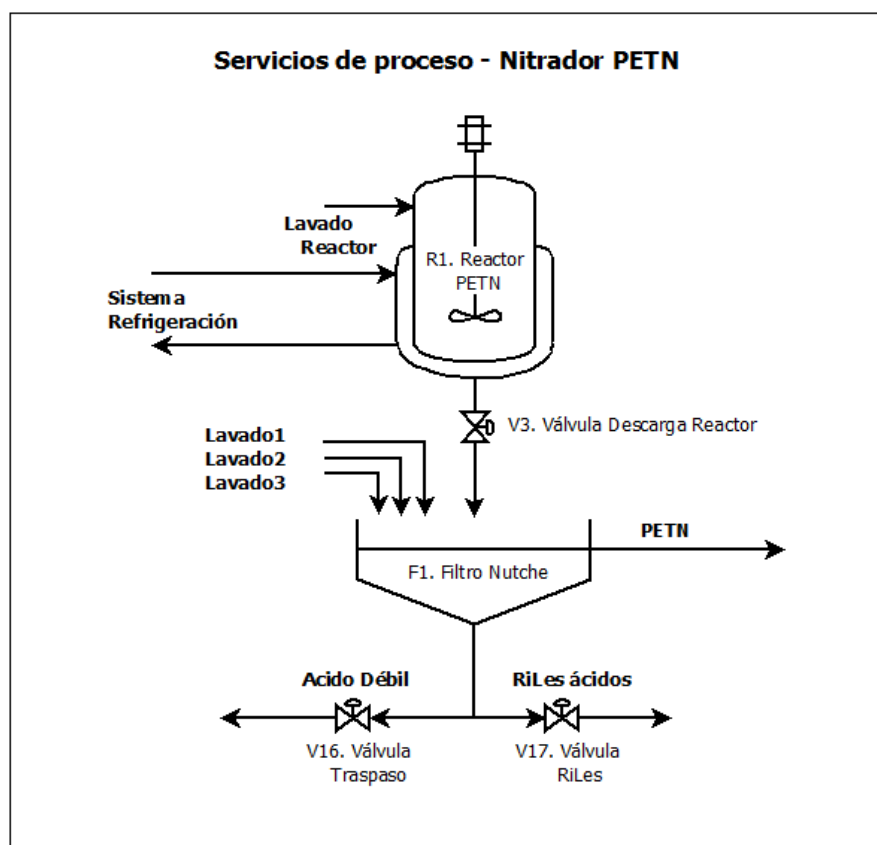


Figura 18: Servicios de proceso Nitrador PETN.

Los parámetros de calidad del agua Siloli son detallados en la sección 8.5 Incorporación de agua de osmosis. Ya que el proyecto considera el reemplazo del agua Siloli por agua permeada.

4.8 Balance de materia y energía de Servicios

Se cuenta con datos de entalpía de la reacción de nitración, lo que permite calcular el calor generado en la reacción.

Nitración PETN		
Entalpía de Reacción	0,41	Kcal/Kg
	1,71	KJ/Kg
	5,42	KJ/mol

Tabla 31: Datos de entalpía de reacción para nitración de PETN

Utilizando una masa promedio generada de 260 Kg por batch y considerando que la reacción toma un tiempo de 20 minutos, Se obtiene un flujo de calor de 0,37 KW.

Nitrador 2		
Carga	260	Kg/lote
Tiempo	20	min/lote
Segundos	1200	s/lote
Flujo másico producto	0,22	Kg/s
Calor reacción	0,37	KW

Tabla 32: Calor de reacción para la nitración de PETN.

Realizando el balance para la salmuera: se obtiene un flujo de 80 Kg/h

Refrigerante (Salmuera)		
Cp	0,80	Kcal/Kg°C
	3,34	KJ/Kg°C
T_in	-5,00	°C
T_out	0,00	°C
Flujo	0,0222	Kg/s
	80,0	Kg/h

Tabla 33: Flujo de salmuera para nitración de PETN.

El agua de lavado se aplica en 4 etapas, de las cuales 1 considera el lavado del reactor y las 3 restantes el lavado del producto en el filtro Nutche. El lavado del reactor y el primer lavado del filtro se juntan en la parte inferior del filtro, haciéndolas indistinguibles.

Etapa	V[L]	[NaHCO ₃]
Lavado de Reactor y Lavado 1*	20 + 60	0
Lavado 2	90	2%
Lavado 3	60	0

Tabla 34: Volumen y concentración de lavados de PETN.

Lavado 1* considera lavado del reactor junto al 1° lavado del filtro Nutche, debido a que estos se mezclan en la descarga del filtro, lo que impide medirlos por separado.

4.9 Balance de Materia en unidades asociadas al proceso de Nitración.

Para realizar el análisis y optimización del proceso del Nitrador, se debe comprender lo que ocurre en las unidades asociadas a él, como son: Descomponedor de PETN, Torre Concentradora de Ácido nítrico y Planta de Tratamiento de RiLes.

Para realizar el balance de materia se utilizaron los datos de la sección 4.3.3 Balance ponderado anual para la fabricación de PETN. Además de algunos criterios, que se presentan en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
% descomposición de PETN	100%
% ácido y agua evaporada en Descomponedor	10%
% ácido en RiLes Torre Concentradora	1%

Tabla 35: Parámetros utilizados en el balance de materia Acido y Nitraciones.

A continuación se muestra el diagrama de bloques que representa el balance de materia ponderado.

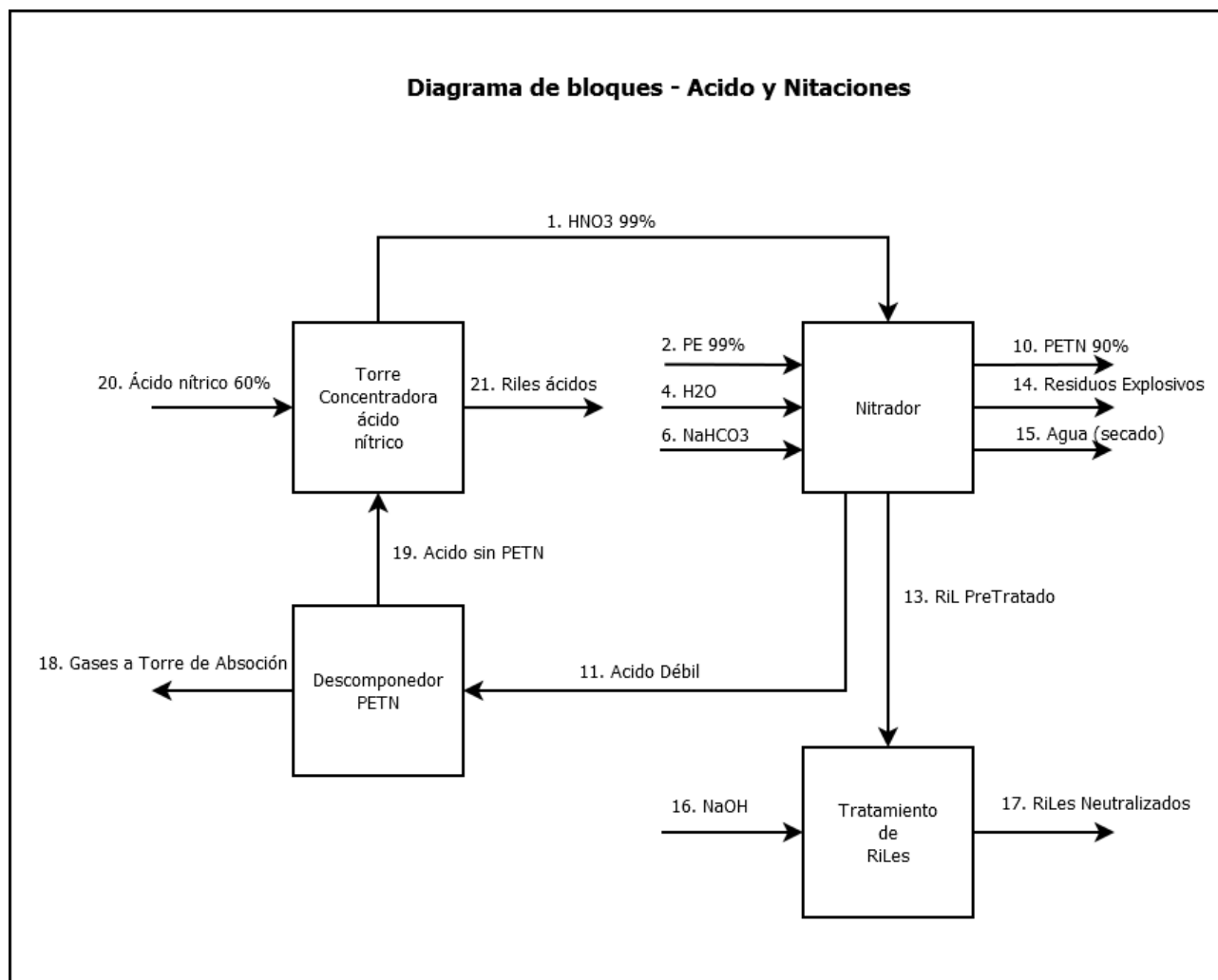


Tabla 36: Diagrama de bloques Ácido y Nitaciones.

Se utilizan 3.671 Toneladas de ácido nítrico 60% y 722 Toneladas de pentaeritritol 99,3%, para producir 1.821 Toneladas de PETN con un 9% de humedad. En el proceso se utilizan: 1.457 Toneladas de agua industrial, 11 Toneladas de carbonato de sodio y 935 Toneladas de hidróxido de sodio 50%. Se generan como residuos: 1.652 Toneladas de destilado ácido, 7 Toneladas de residuos explosivos y 3028 Toneladas de RiLes neutralizados. Según se detalla en la **Tabla 37: Balance de materia Ácido y Nitaciones**.

Balance de Materia Acido y Nitraciones [Toneladas]															
	1	2	4	6	10	11	13	14	15	16	17	18	19	20	21
PE		717						7							
DiPE		5													
HNO3	3.324					1.265	737			468		126	1.138	2.203	17
PETN					1.645	4						4			
DiPEHN					11							0			
H2O	34		1.457		184	223	1.315		146	468	1.994	22	201	1.468	1.636
NaHCO3				11			11				11				
NaNO3											994				
Total [Ton]	3.358	722	1.457	11	1.840	1.492	2.064	7	146	936	2.999	152	1.339	3.671	1.652
	1	2	4	6	10	11	13	14	15	16	17	18	19	20	21
PE		99,3%						100%							
DiPE		0,7%													
HNO3	99,0%					84,8%	35,7%			50,0%		83,0%	85,0%	60,0%	1,0%
PETN					89,4%	0,2%						2,4%			
DiPEHN					0,6%							0,0%			
H2O	1,0%		100%		10,0%	15,0%	63,7%		100%	50,0%	66,5%	14,6%	15,0%	40,0%	99,0%
NaHCO3				100%			0,6%				0,4%				
NaNO3											33,2%				
Total [%]	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabla 37: Balance de materia Ácido y Nitraciones.

Capítulo 5: Análisis del Proceso de lavado en la fabricación de PETN

5.1 El Proceso de Lavado

El proceso de lavado tiene como objetivo, llevar el PETN producto a las condiciones óptimas de acidez y humedad, que permitan una manipulación y transporte de forma segura.

5.1.1 Descripción del Proceso de Lavado

Para comenzar el proceso de lavado, debe haber finalizado la etapa previa: Traspaso de ácido a estanque de ácido usado, según lo indicado en *Tabla 7: Gantt del proceso de nitración en el Nitrador de PETN*.

Esta operación se realiza en forma manual, ya que exige la revisión por parte del operador de un aumento de nivel del estanque de ácido usado. El no tener esta precaución significaría aplicar agua de lavado sobre el ácido usado, con la correspondiente liberación de calor debido a la entalpía de mezclado y esto iniciaría una reacción en cadena llamada descomposición de ácido en presencia de PETN.

El proceso de lavado cuanta con 4 etapas:

5.1.1.1 Lavado del reactor

Se agregan 20 Litros de agua en la parte superior del reactor con el objetivo de remover excedentes de la reacción que hayan quedado adheridos en las paredes del reactor. Se debe verificar visualmente que esta agua pasa a través del reactor y llega al filtro, de esta manera se puede asegurar que no hay líneas obstruidas y por conclusión, se descargó todo el contenido del reactor en forma normal.

5.1.1.2 Primer lavado con agua:

Se agregan 60 Litros de agua mediante un aspersor ubicado en la parte superior del filtro Nutche. Este tiene por objetivo extraer el ácido nítrico remanente que quedó retenido en el producto. El lavado tiene 2 sub-etapas: primero se dosifica agua y esta queda en la parte superior del filtro, sobre el producto, finalmente se enciende la bomba de vacío, para generar la succión necesaria para que el agua ácida atravesase el queque de producto. Estas etapas duran 2 minutos y 1 minuto respectivamente. La concentración del ácido obtenido tras el primer lavado es de aproximadamente 70% en peso.

5.1.1.3 Segundo lavado

El segundo lavado es similar al primero, con la diferencia que en este caso se adiciona carbonato de sodio (ceniza de soda) en una concentración de 2% en peso, con la finalidad de neutralizar el ácido remanente en el producto. Este lavado tiene una duración de 3 minutos, durante los cuales se adicionan 90 Litros. Posteriormente se hace 1 minuto de vacío.

5.1.1.4 Tercer lavado:

Tiene por objetivo extraer el carbonato de sodio remanente de tal manera de asegurar la pureza del producto. Este lavado tiene una duración de 2 minutos, durante los cuales se adicionan 60 Litros de agua seguido de 1 minuto de vacío para extraerla.

Las 4 etapas de lavado son enviadas a la planta neutralizador. Se muestra una tabla resumen con las características principales de c/u de ellos.

Lavado	Volumen [L]	Tiempo Lavado [min]	Tiempo de vacío [min]	[HNO ₃] [% peso]
Reactor *	20	1	-	-
1° (agua) *	60	2	1	60% - 67%
2° (solución carbonato de sodio)	90	3	1	3,3% - 3,8%
3° (agua)	60	2	1	0%

Tabla 38: Tiempo y concentración de las etapas de lavado.

* Se midió la concentración del lavado del reactor en conjunto con el 1° lavado, ya que el proceso no permite tomar las muestras por separado.

Estos datos son tomados para realizar el balance de materia en la etapa de lavado.

5.1.2. Garta Gantt del proceso de lavado.

N°	Tarea	5 minutos					5 minutos					5 minutos					5 minutos				
12	Lavado del Reactor (R1) y descarga de lavado hacia filtro (F1)																				
12.1	Cierre de válvula V15 y V16																				
12.2	Partida de bomba B4 y apertura de válvulas V10 y V12																				
12.3	Lavado del Reactor																				
12.4	Detención de B4 y cierre de válvulas V10 y V12																				
12.5	Apertura del Filtro F1 y verificación visual del operador																				
12.6	Cierre del Filtro F1 y confirmación en HMI																				
13	Primer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																				
13.1	Partida de bomba B4 y apertura de válvulas V10 y V13																				
13.2	Primer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																				
13.3	Detención de B4 y cierre de válvulas V10 y V13																				
13.4	Partida de bomba de vacío B5 y apertura de válvula V15																				
13.5	Detención de bomba de vacío B5 y cierre de válvula V15																				
13.6	Apertura de válvulas V14 y V17																				
13.7	Cierre de válvulas V14 y V17																				
14	Segundo lavado con carbonato de sodio en el Filtro Nutche (F1)																				
14.1	Partida de bomba B4 y apertura de válvulas V11 y V13																				
14.2	Segundo lavado con carbonato en el Filtro Nutche (F1)																				
14.3	Detención de B4 y cierre de válvulas V10 y V13																				
14.4	Partida de bomba de vacío B5 y apertura de válvula V15																				
14.5	Detención de bomba de vacío B5 y cierre de válvula V15																				
14.6	Apertura de válvulas V14 y V17																				
14.7	Cierre de válvulas V14 y V17																				
15	Tercer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																				
15.1	Partida de bomba B4 y apertura de válvulas V10 y V13																				
15.2	Tercer lavado con agua en el Filtro Nutche (F1)																				
15.3	Detención de B4 y cierre de válvulas V10 y V13																				
15.4	Partida de bomba de vacío B5 y apertura de válvula V15																				
15.5	Detención de bomba de vacío B5 y cierre de válvula V15																				
15.6	Apertura de válvulas V14 y V17																				
15.7	Cierre de válvulas V14 y V17																				

Tabla 39: Carta gantt del proceso de lavado.

El ciclo de lavado comienza una vez retirado el ácido utilizado en la reacción desde el fondo del Filtro Nutche F1.

En la primera etapa del lavado, enciende la bomba B4 y se abren las válvulas V10 y V12, para realizar un lavado con agua del Reactor R1 durante 30 segundos. Esto tiene la finalidad de remover los restos de PETN ácido adheridos a las paredes del Reactor y así evitar problemas en la siguiente nitración.

Luego se abren las válvulas de descarga del Reactor, V3 y V5 para enviar el agua ácida y los restos de PETN sobre el Filtro Nutche F1. Esta operación es clave durante el proceso de lavado y se requiere de una inspección visual del operador, para verificar que no haya una obstrucción en las líneas de descarga del Reactor.

Una vez verificado esto, se puede continuar con el lavado, cerrando la válvula V12 y abriendo la válvula V13. Luego se pone en funcionamiento la bomba B4 y comienza el primer lavado del filtro durante 3 minutos.

Luego se realiza el segundo lavado con carbonato de sodio, cerrando la válvula V10 para abrir la válvula V11. Este lavado tiene una duración de 2 minutos.

Finalmente se cierra V11 para abrir V10 y de esta forma realizar el tercer lavado del filtro con agua.

Cada una de las etapas de lavado es seguida de un minuto de vacío, donde se extrae el RiL y es enviado al sedimentador E4 donde se decantan los sólidos y luego es enviado a la planta neutralizadora de RiLes.

5.1.3 Balance de materia del Proceso de Lavado

Es extraen las corrientes relacionadas con el proceso de lavado desde *Tabla 25: Balance ponderado anual para la fabricación de PETN* y se desglosan las corrientes según el tiempo en el que se realiza cada una de ellas, según lo indica *Tabla 34: Carta gantt del proceso de lavado*.

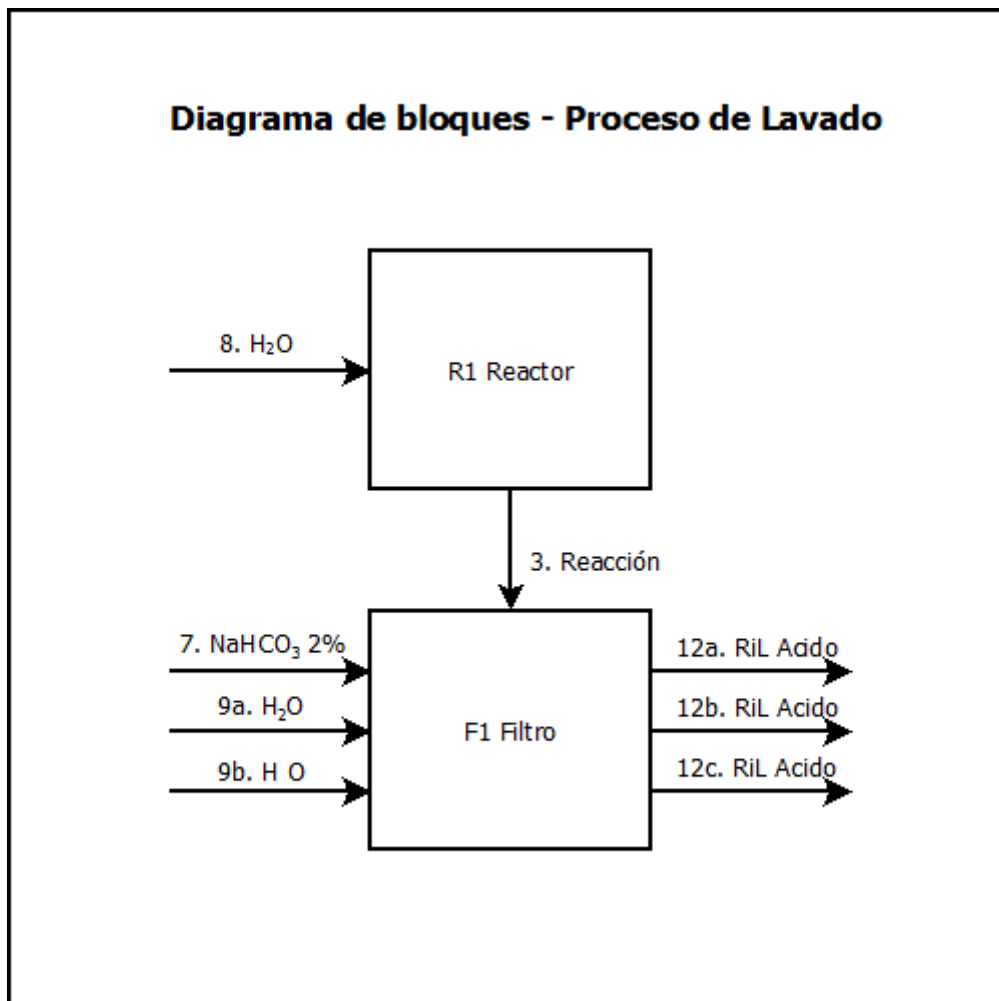


Figura 19: Diagrama del proceso de lavado.

Para realizar correctamente el balance de agua en el proceso de lavado, se debe considerar la participación de la corriente n°3 de descarga del Reactor R1. En este caso, una parte del ácido nítrico que contiene esta corriente, es desplazada por la corriente de lavado. Además una parte del agua de lavado que ingresa al filtro, queda retenida en el filtro F1 al desplazar el ácido nítrico en el proceso de lavado, lo cual se representa en esta corriente virtual con un signo negativo.

Balance de Materia ciclo de lavado [Toneladas]								
	3*	7	8	9a	9b	12a	12b	12c
PE	7					2	3	2
DiPE								
HNO3	736					722	14	0
H2O	-141	570	127	380	380	432	403	481
NaHCO3		11					11	
Total [Ton]	602	582	127	380	380	1.157	431	483

	3	7	8	9	9	12	12	12
PE						0,20%	0,20%	0,20%
DiPE								
HNO3						62,40%	1,20%	0,00%
H2O		98%	100,00%	100,00%	100,00%	37,30%	34,80%	41,50%
NaHCO3		2%					1,00%	
Total [%]		100%	100%	100%	100%	100,00%	37,30%	41,70%

Tabla 40: Balance de materia detallado del proceso de lavado

Capítulo 6: Experimentos para la optimización del ciclo de lavado

6.1 Planificación de experimentos

Se realizan mediciones para la situación actual en el proceso de lavado. En este caso se observa una concentración elevada (sobre un 60% en peso) de ácido nítrico en la primera etapa de lavado.

En base a esta situación, se propone dividir el ciclo de lavado en etapas mas cortas y encontrar el punto óptimo entre la masa de RiL recuperado y su concentración.

6.2 Situación actual

Actualmente se realizan 3 lavados consecutivos: 1° con agua (2 minutos), 2° con carbonato de sodio a una concentración de 2% en peso (3 minutos), 3° con agua (2 minutos). Se midió la concentración de ácido nítrico para una carga del **Nitrador**. Se tomaron 2 muestras, en consecutivas para cada lavado. Simultáneamente se midió el volumen de RiL generado en cada caso.

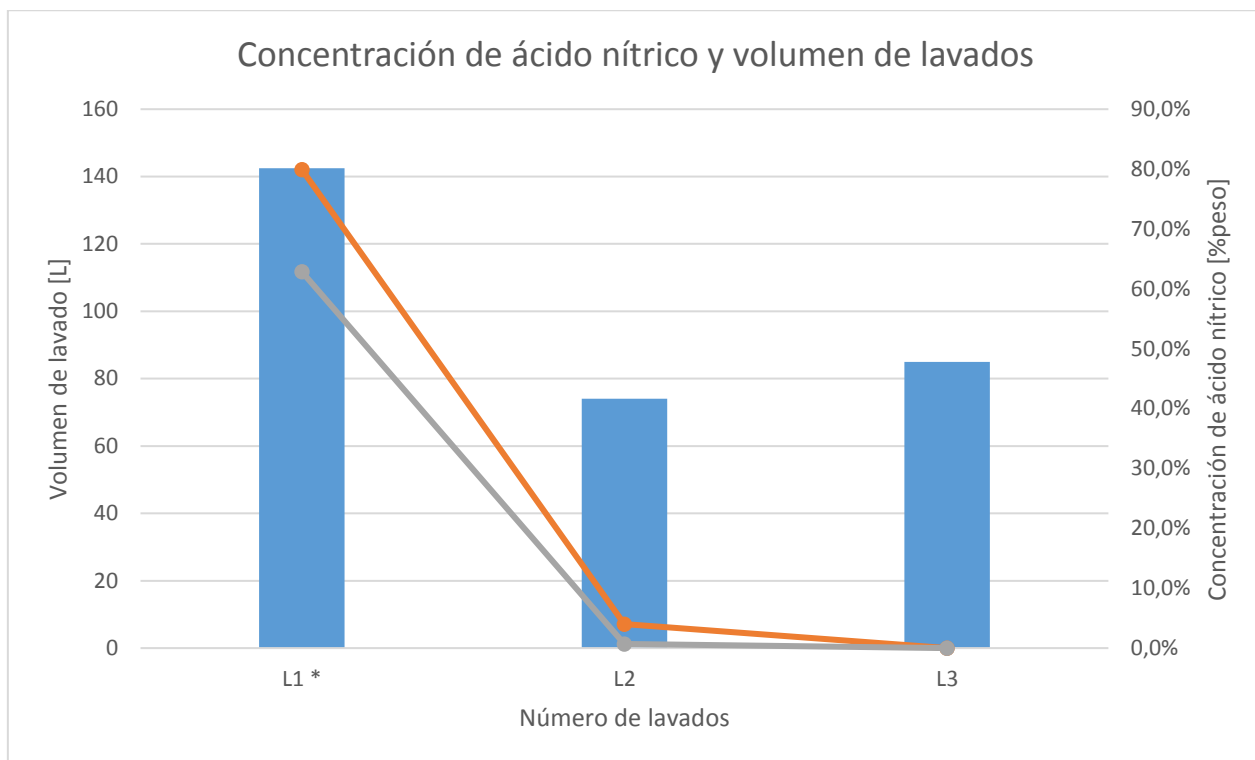


Figura 20: Gráfico de concentración y volumen de lavados, situación base.

		1° Muestra	2° Muestra
Lavados	V[L]	[HNO3] 1	[HNO3] 2
L1 *	142,5	79,9%	62,9%
L2	74,0	4,0%	0,7%
L3	85,0	0,0%	0,0%
Total	301,5		

Tabla 41: Concentración y volumen de lavados, situación base.

Las mediciones: muestra 1 y muestra 2 se realizaron en forma consecutiva, mientras el RiL llegaba al sedimentador. Se ve una observa una disminución de la concentración a medida que pasa el tiempo, ya que a medida que ingresa agua al filtro, va lavando el PETN y diluyendo el ácido remanente.

6.3 Pruebas de Lavado

6.3.1 Pruebas con producción destino APD

Se realizaron pruebas con la producción de PETN que es enviada a la Planta APD, subdividiendo el ciclo de lavado en la mínima unidad de tiempo operativamente posible: 1 minuto. Se realizaron 7 lavados. En cada lavado se hizo una “cama”, es decir, no se generó vacío mientras se dosificaba agua. Luego se generó vacío de 30 segundos para evacuar el lavado, de la misma forma que se realiza el lavado habitualmente, obteniéndose los siguientes resultados para 2 cargas consecutivas.

Los resultados para 2 réplicas en el proceso de lavado son:

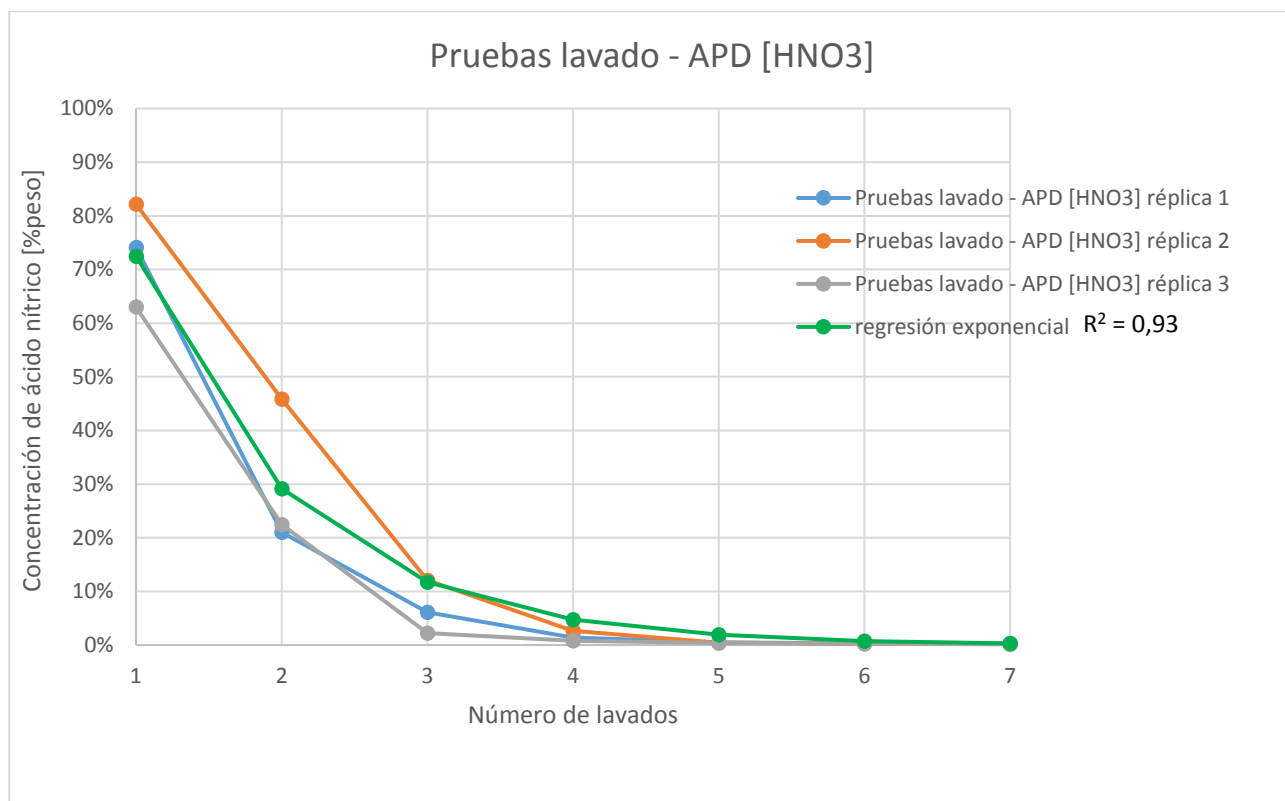


Figura 21: Gráfico de concentración de lavados, pruebas APD.

Pruebas lavado - APD [HNO ₃]					
	réplica 1	réplica 2	réplica 3	regresión exponencial	$\sum err^2$
L1	74,2%	82,2%	63,0%	72,5%	1,9%
L2	21,0%	45,8%	22,5%	29,2%	3,9%
L3	6,1%	12,1%	2,2%	11,7%	1,2%
L4	1,4%	2,6%	0,8%	4,7%	0,3%
L5	0,5%	0,4%	0,4%	1,9%	0,1%
L6	0,3%	0,3%	0,2%	0,8%	0,0%
L7	0,3%	0,2%	0,1%	0,3%	0,0%

Tabla 42: Concentración ácido nítrico en 7 lavados, pruebas APD.

6.3.2 Pruebas con producción para Refinería

Se repitieron las pruebas del caso anterior, pero ahora con cargas fabricadas con un porcentaje de 1,0% de dipentaeritritol en el producto, es decir, con destino Refinería.

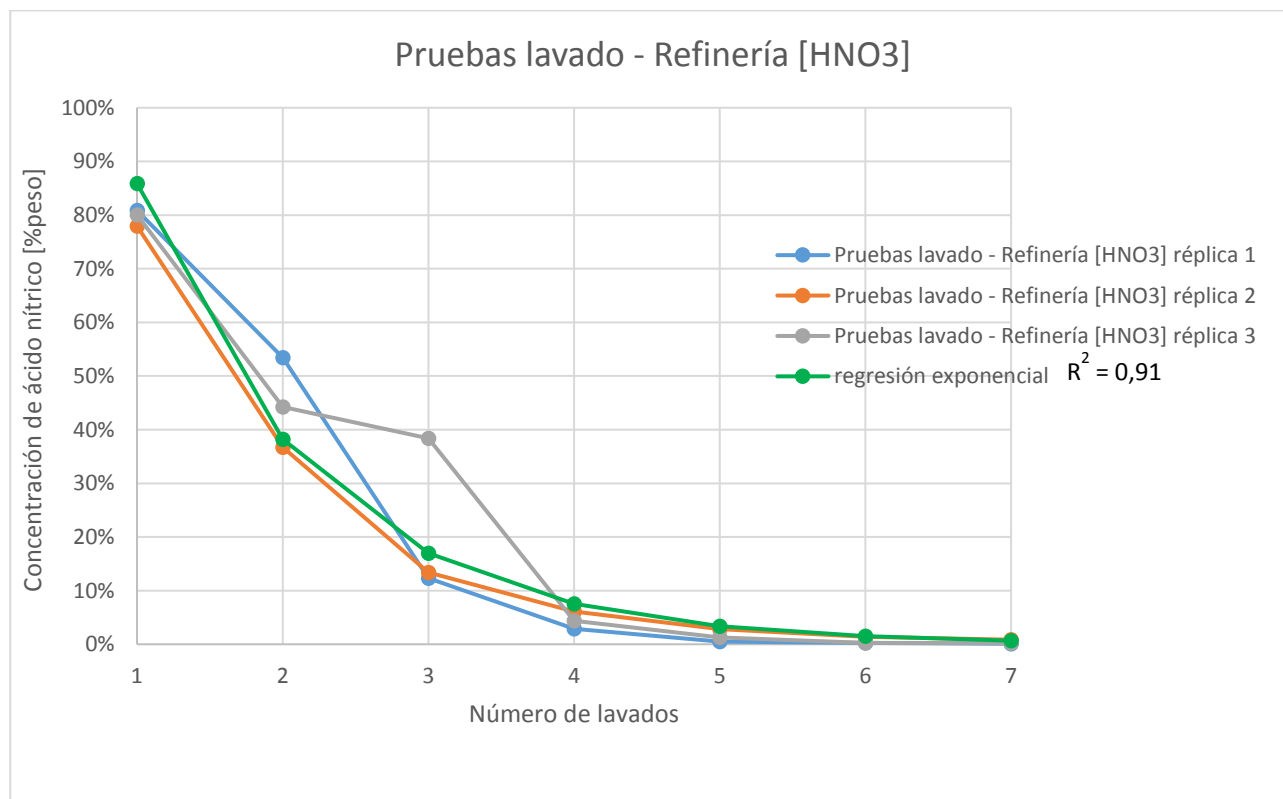


Figura 22: Gráfico de concentración de lavados, pruebas Refinería.

Pruebas lavado - Refinería [HNO ₃]					
	réplica 1	réplica 2	réplica 3	regresión exponencial	$\sum err^2$
L1	80,8%	78,0%	80,0%	85,9%	1,2%
L2	53,4%	36,7%	44,2%	38,2%	2,7%
L3	12,3%	13,4%	38,4%	17,0%	4,9%
L4	2,9%	6,1%	4,4%	7,6%	0,3%
L5	0,5%	2,8%	1,3%	3,4%	0,1%
L6	0,3%	1,4%	0,3%	1,5%	0,0%
L7	0,1%	0,9%	0,2%	0,7%	0,0%

Tabla 43: Concentración de lavados, pruebas Refinería.

La optimización del ciclo de lavado pretende hallar el número de etapas y el tiempo de cada una de ellas para maximizar el ácido recuperado, disminuir la cantidad de agua y acortar el tiempo global del proceso.

Las etapas se pueden dividir en unidades de 40L suministradas durante 1 minuto, las que fueron comprobadas experimentalmente. Esta cantidad de agua es la mínima necesaria para cubrir en su totalidad el producto.

El tiempo de vacío de 30 segundos permite extraer la totalidad del agua de lavado.

6.4 Medición del volumen de agua de lavado

Para las 4 pruebas, realizadas anteriormente se midió el volumen de agua en cada uno de los 7 lavados de 1 minuto. Se obtuvieron los siguientes resultados.

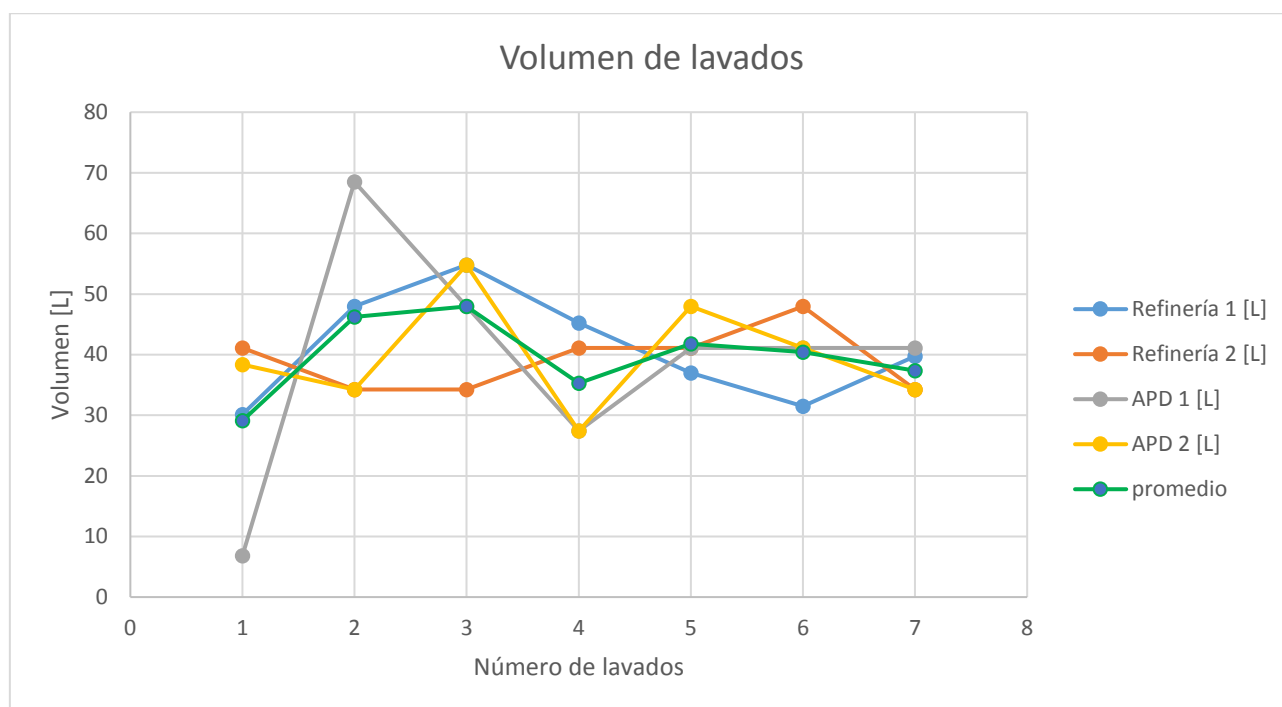


Figura 23: Volumen de agua para las etapas de lavado.

LAVADO	Refinería 1 [L]	Refinería 2 [L]	APD 1 [L]	APD 2 [L]	promedio
L1	30	41	7	38	29
L2	48	34	69	34	46
L3	55	34	48	55	48
L4	45	41	27	27	35
L5	37	41	41	48	42
L6	32	48	41	41	40
L7	40	34	41	34	37
Total	286	274	274	278	278

Tabla 44: Volumen de agua para las etapas de lavado.

Se observa que en la prueba **APD 1** hubo un problema de vacío entre el 1° y 2° lavado, es decir, quedó acumulado el agua del primer lavado en el filtro Nutche y se juntó con el agua del segundo lavado, descargándose ambas juntas.

El volumen fue calculado midiendo la diferencia de altura del sedimentador, multiplicando por su área. El valor promedio obtenido para los 28 lavados fue de 39,7 [L]

6.5 Medición humedad y acidez de PETN

6.5.1 Acidez del PETN

Los parámetros controlados en la fabricación de PETN son: humedad y acidez. Cada una de estas variables son analizadas en el laboratorio de control de calidad de Enaex, para cada uno de los lotes de producción.

Se midieron estos parámetros para cada etapa de lavado en una de las pruebas realizadas con producción para Refinería.

Al medir la acidez de la carga, se observa una disminución de la acidez a medida que se aplican las etapas de lavado, tal como se esperaría, pero el valor de acidez tras el primer lavado es 0,33%, lo que indica que el producto se cumple con las condiciones para liberarlo.

Se completaron de todas formas los 7 lavados, ya que no se cuenta con los resultados en forma inmediata y además, basado en la experiencia del operador, el producto se encontraba con una elevada acidez hasta el quinto lavado.

De los datos, sumado a la experiencia del operador, se entiende que hay un problema con el procedimiento de muestreo, ya que este no es representativo para la variable acidez.

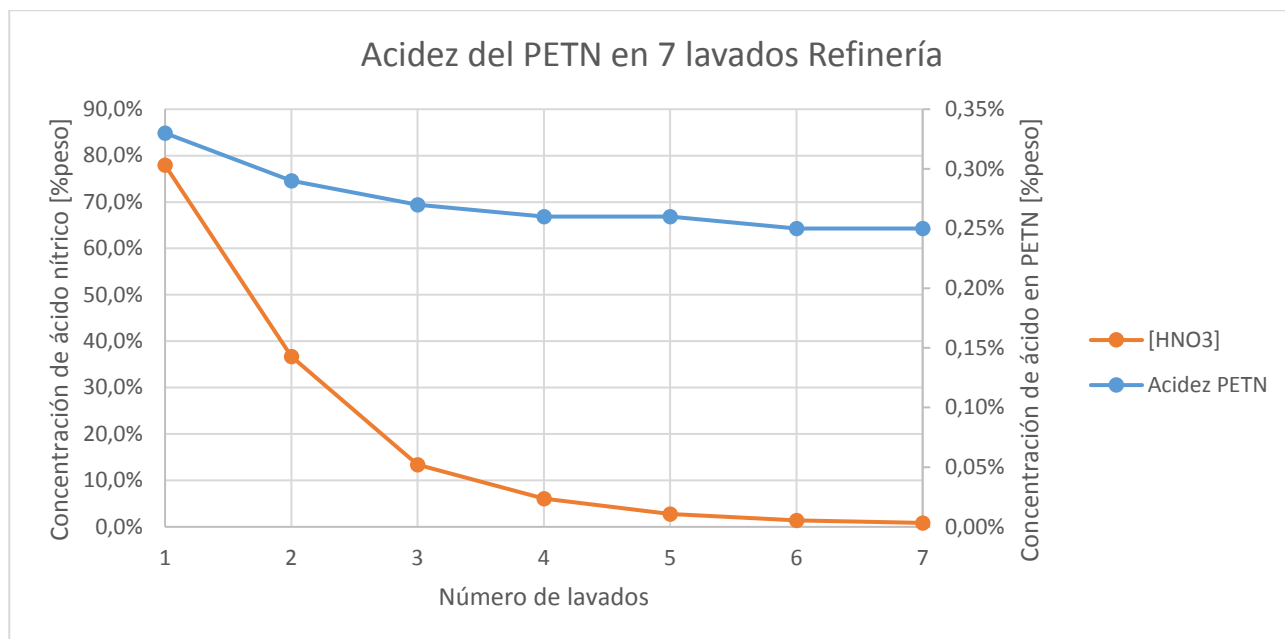


Figura 24: Gráfico de acidez del PETN en 7 lavados Refinería.

	Acidez PETN	[HNO3]
L1	0,33%	78,0%
L2	0,29%	36,7%
L3	0,27%	13,4%
L4	0,26%	6,1%
L5	0,26%	2,8%
L6	0,25%	1,4%
L7	0,25%	0,9%

Tabla 45: Datos de acidez del producto en 7 lavados Refinería.

6.5.2 Humedad del PETN

En el caso de la humedad, se observa una tendencia hacia un 20% de humedad después de cada uno de los lavados. La humedad es ajustada en la etapa posterior, hasta por debajo del 10% en la etapa de secado.

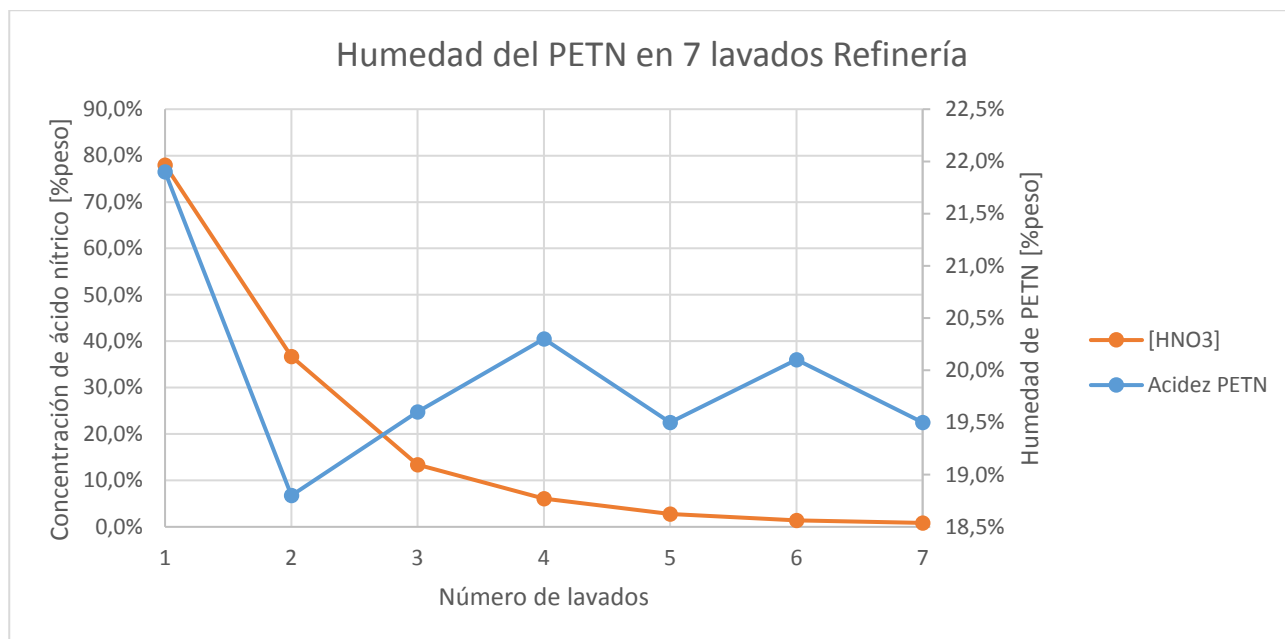


Figura 25: Gráfico de humedad del PETN en 7 lavados Refinería.

	HUMEDAD	[HNO3]
L1	21,9%	78,0%
L2	18,8%	36,7%
L3	19,6%	13,4%
L4	20,3%	6,1%
L5	19,5%	2,8%
L6	20,1%	1,4%
L7	19,5%	0,9%

Tabla 46: Datos de humedad del producto en 7 lavados Refinería.

6.6 Conclusiones de los experimentos realizados

Es posible representar la concentración de ácido nítrico para cada etapa de lavado utilizando una ecuación del tipo exponencial con los siguientes factores.

$$Y = A * e^{-Bx}$$

Factores	APD	Refinería
A	1,80	1,93
B	0,91	0,81

Tabla 47: Factores utilizados en la regresión exponencial.

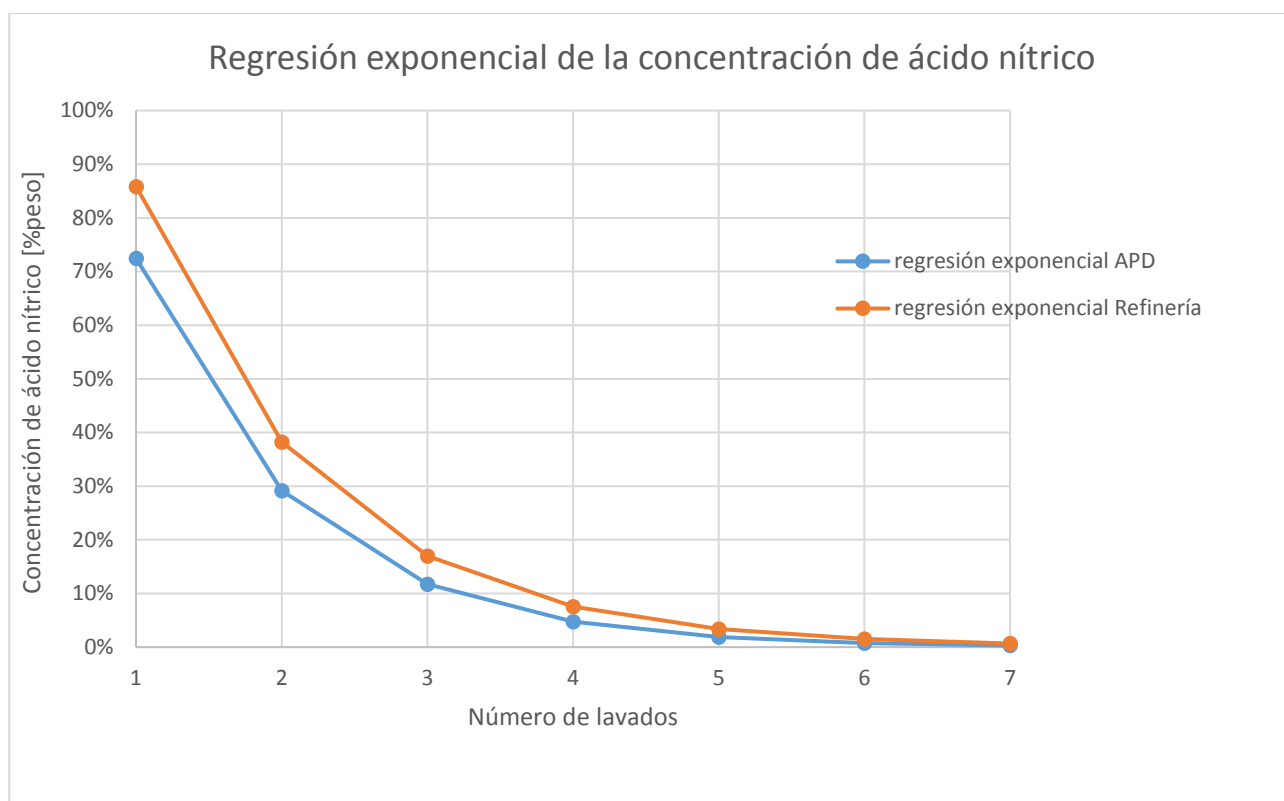


Figura 26: Regresión exponencial de la concentración de ácido nítrico.

	regresión exponencial APD	regresión exponencial Refinería	diferencia
L1	72,5%	85,9%	13,4%
L2	29,2%	38,2%	9,0%
L3	11,7%	17,0%	5,3%
L4	4,7%	7,6%	2,8%
L5	1,9%	3,4%	1,5%
L6	0,8%	1,5%	0,7%
L7	0,3%	0,7%	0,4%

Tabla 48: Regresión exponencial de la concentración de ácido nítrico.

Se observa una concentración de ácido nítrico inicial mayor y tras cada lavado, para las cargas realizadas con destino Refinería. Se infiere que esto es debido a la mayor concentración inicial de dipentaeritritol y por consecuencia de dipentaeritritol hexanitratado (DIPEHN) en los productos.

Al comparar el volumen obtenido para cada uno de los lavados, se aprecia una gran variabilidad de los datos, los que se justifica por que la medición fue realizada en forma indirecta, por diferencia de nivel en el estanque sedimentador tras cada lavado.

Estadística	Valor
Mínimo	29
Máximo	48
Media	39,7
Desviación estándar	7,6

Tabla 49: Datos estadísticos para el volumen de las pruebas de lavado.

Al realizar la medición de acidez del producto tras cada lavado, se aprecia que esta variable tiene un valor inicial de 0,33% tras el primer lavado, y disminuye gradualmente hasta llegar a 0,25% tras el séptimo lavado.

Esta medición fue realizada utilizando la metodología habitual, es decir, quitando la primera capa de aproximadamente 10 cm de PETN producto en el Filtro Nutche y luego tomando la muestra.

Se concluye que este procedimiento de muestreo no es representativo de la concentración de ácido en el PETN producto que se encuentra en el Filtro.

Capítulo 7: Criterios de Diseño y Seguridad

Las modificaciones al ciclo de lavado deben respetar cada uno de los criterios de diseño en forma simultánea.

Cada una de ellas tiene una justificación debido al impacto en la misma unidad o en unidades anexas.

Sección	Criterio de diseño	Justificación
1	Maximizar la masa de ácido nítrico recuperado	Beneficio económico del proyecto
2	Obtener una concentración de ácido usado mayor o igual a 60% en peso	Restricción operacional, planta concentradora de ácido nítrico
3	Mantener la temperatura del estanque de ácido usado bajo 40°C	Aspecto de seguridad. Prevenir la descomposición de PETN en ácido usado
4	Minimizar el consumo de agua del ciclo de lavado	Minimizar la generación de Riles
5	Mantener o minimizar el tiempo del ciclo de lavado	Mantener la producción de la planta nitrador
6	Minimizar la concentración de sales en el RIL ácido	Restricción operacional, planta concentradora de ácido nítrico
7	Acercarse a la concentración óptima de descomposición de PETN	Restricción operacional de los tubos de ebullición
8	Mantener o mejorar la calidad del PETN producto	Mantener la calidad del PETN en la planta nitrador

Tabla 50: Criterios de diseño para la implementación del proyecto.

7.1 Masa de ácido nítrico recuperado

El objetivo del proyecto es recuperar parte del ácido nítrico eliminado en el proceso de lavado, como un Ril y enviarlo junto al ácido residual de la reacción, a la unidad Torre Concentradora.

En la sección anterior se presentaron los resultados de los experimentos realizados para este objetivo. Ahora se realizará la evaluación para 2 escenarios: recuperando solo el primer y recuperando el primer y segundo lavado.

	Pruebas lavado - APD [HNO ₃]		
	[HNO ₃]	Volumen [L]	Masa RIL [Kg]
1° Lavado	72,5%	77	110,3
2° Lavado	29,2%	62	73,5
1° + 2° Lavado	55,1%	137	183,8

Tabla 51: Concentración de ácido para la recuperación del primer y segundo lavado APD.

Al realizar el balance ponderado para la recuperación del primer y segundo lavado para APD se obtiene una masa de 183,8 Kg con una concentración calculada de un 55,1% en peso de ácido nítrico.

	Pruebas lavado - Refinería [HNO ₃]		
	[HNO ₃]	Volumen	Masa RIL [Kg]
1° Lavado	85,9%	65	97,19
2° Lavado	38,2%	57	71,51
1° + 2° Lavado	65,7%	120	168,7

Tabla 52: Concentración de ácido para la recuperación del primer y segundo lavado Refinería.

Al realizar el balance ponderado para la recuperación del primer y segundo lavado para Refinería se obtiene una masa de 168,7 Kg con una concentración calculada de un 65,7% en peso de ácido nítrico.

	Balance por turno (recuperando 1° lavado)		
	[HNO ₃]	Volumen [L]	Masa RIL [Kg]
7 x APD	72,5%	537	772,1
4 x Refinería	85,9%	261	388,8
Total	76,9%	801	1160,9

Tabla 53: Concentración ponderada de ácido por turno para la recuperación del primer lavado.

Bajo el escenario de recuperación de solamente el primer lavado, se obtiene una masa de 1160,9 Kg por turno de ácido nítrico 76,9% en peso.

	Balance de lavados por turno		
	[HNO ₃]	Volumen [L]	Masa RIL [Kg]
7 x APD	55,1%	956	1286,5
4 x Refinería	65,7%	481	674,8
Total	58,8%	1434	1961,3

Tabla 54: Concentración ponderada de ácido por turno para la recuperación del primer y segundo lavado.

Al recuperar el primer y segundo lavado, se obtiene una masa de 1961,3 Kg de ácido nítrico por turno con una concentración de 58,8% en peso. Esto corresponde a una recuperación de 1130 Toneladas anuales de ácido nítrico 58% en peso.

7.2 Concentración de ácido nítrico recuperado

Los Riles recuperados se envían al estanque de ácido débil, que contiene ácido nítrico 85% en peso. La concentración mínima de ácido nítrico, para este estanque es de 60% en peso, debido a las restricciones operacionales de la unidad Torre Concentradora.

	Balance por turno (recuperando 1° y 2° lavado)		
	[HNO ₃]	Volumen [L]	Masa [Kg]
7 x APD	55,1%	956	1286,5
4 x Refinería	65,7%	481	674,8
Acido residual	85,0%	1754	2589,9
Total	73,7%	3166	4551,2

Tabla 55: Balance de materia por turno para el ácido residual.

Al realizar el balance de materia, recuperando el primer y segundo lavado, junto al ácido residual, se obtiene una concentración de ácido nítrico de 73,7% en peso.

7.3 Temperatura de estanque de ácido residual

Al mezclar el Ril con el ácido residual, se producirá un incremento de temperatura debido a la entalpía de mezclado. El ácido residual se encuentra a una concentración de 85% en peso y los lavados generan ácido mas diluido.

Se analizará el caso en que se fabrica una carga para APD y el estanque de ácido residual se encuentra vacío, esta es la condición mas desfavorable desde el punto de vista de la temperatura, ya que hay una menor cantidad de ácido en el estanque y se generan los lavados mas diluidos.

	masa [Kg]	% peso [HNO3]	T [°C]
ácido residual	205,4	85,0%	15
1° lavado	109,8	72,5%	15
2° lavado	73,2	29,2%	15

Tabla 56: Parámetros utilizados para el cálculo de temperatura de mezclado.

Se utiliza la temperatura inicial de 15°C para cada uno de los ácidos, ya que esta es la temperatura de descarga del reactor, además se supone un sistema termodinámicamente aislado, para realizar los cálculos de la temperatura final del estanque de ácido residual.

Con estos supuestos se puede realizar el balance de energía para el sistema, según:

$$\Delta H_{Sistema} = 0$$

Luego,

$$\Delta H_{ácido\ 1}^{15^{\circ}C \rightarrow 18^{\circ}C} + \Delta H_{ácido\ 2}^{15^{\circ}C \rightarrow 18^{\circ}C} + \Delta H_{ácidos}^{mezcla} + \Delta H_{ácidos}^{18^{\circ}C \rightarrow T\ final} = 0$$

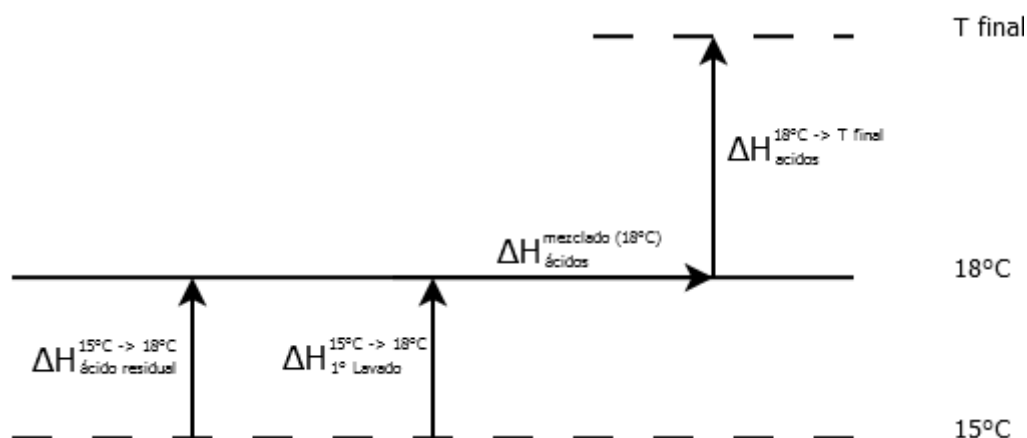


Figura 27: Representación gráfica de cálculo de entalpía de mezclado.

Los datos disponibles de entalpía de mezclado para ácido nítrico y agua fueron determinados a 18°C, por lo que debemos llevar la muestra a esta temperatura para realizar el mezclado y luego ajustar hasta la temperatura final de la mezcla.

Los datos de calor específico para el ácido nítrico fueron interpolados desde la Tabla 2-166 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition y los datos de entalpía de mezclado desde “Heats of dilution of mixed acids”, publicado por F. H. Rhodes y C. C. Nelson en 1938.

La primera etapa considera llevar los ácidos hasta la temperatura de mezclado:

	masa [Kg]	Cp [KJ/Kg°C]	T inicial [°C]	T final [°C]	ΔH [KJ]
HNO3 85%	205,4	2,28	15	18	1405,8
HNO3 72,5%	109,8	2,53	15	18	834,5

Tabla 57: Parámetros utilizados en el primer mezclado.

Luego, para calcular la entalpía de mezclado de los ácidos se utiliza:

$$\sum_i j_i * masa_i * H_i^{mix}$$

Donde j_i toma el valor -1 para los ácidos que se mezclan y +1 para el ácido resultante, similar a un coeficiente estequiométrico de una reacción química.

	masa [Kg]	Hmix [KJ/Kg]	ΔH [KJ]
ΔH mezclado 85% (tabla)	205,4	305,1	62658,4
ΔH mezclado 72,5% (tabla)	109,8	177,0	19439,3
ΔH mezclado 80,6% (tabla)	315,2	249,3	78571,3
ΔH mezclado 1° lavado	315,2		-3526,4

Tabla 58: Entalpías de mezclado calculadas para la primera etapa de mezclado.

Finalmente se calcula la temperatura del ácido mezclado según:

	masa [Kg]	Cp [KJ/Kg°C]	T inicial	T final	ΔH [KJ]
HNO ₃ 80,4%	315,2	2,37	18	19,7	1286,1

Tabla 59: Cálculo de temperatura resultante para primer mezclado.

Se produce un incremento de 4,7 °C al mezclar el primer lavado con el ácido residual, llevando al estanque de ácido residual hasta una temperatura de 19,7°C.

Utilizando el mismo procedimiento para el segundo lavado; y tomando como punto de partida las condiciones de temperatura y concentración obtenidas en el ejercicio anterior, mezclamos: 315,2 Kg de ácido nítrico 80,4% en peso a 19,7 °C y 73,2 Kg de ácido nítrico 29,2% en peso a 15°C.

Primero llevamos ambos ácidos hasta la temperatura de mezclado:

	masa [Kg]	Cp [KJ/Kg°C]	T inicial	T final	ΔH [KJ]
HNO ₃ 80,4%	315,2	2,37	19,7	18	-1286,1
HNO ₃ 29,2%	73,2	3,08	15,0	18	676,7

Tabla 60: Parámetros utilizados en el segundo mezclado.

Luego se calcula la entalpía de mezclado para el segundo lavado:

	masa [Kg]	Hmix [KJ/Kg]	ΔH [KJ]
ΔH mezclado 80,4% (tabla)	315,2	249,3	78571,3
ΔH mezclado 29,2% (tabla)	73,2	53,1	3882,0
ΔH mezclado 70,8% (tabla)	388,3	172,2	66852,8
ΔH mezclado 2° lavado	388,3		-15600,5

Tabla 61: Entalpías de mezclado calculadas para la segunda etapa de mezclado.

Finalmente se calcula la temperatura de la mezcla, de tal forma que $\Delta H_{sistema} = 0$

	masa [Kg]	Cp [KJ/Kg°C]	T inicial	T final	ΔH [KJ]
HNO3 70,8%	388,3	2,55	18	34,4	16209,9

Tabla 62: Cálculo de temperatura resultante para el segundo mezclado.

En este caso se produce un incremento de 14,6 °C al mezclar el segundo lavado con el contenido del estanque de ácido residual. La temperatura final del estanque será de 34,4 °C.

7.4 Consumo de agua en el proceso de lavado

El proceso de lavado actual consume 230 Litros de agua, distribuidos en 3 lavados. El proceso propuesto utilizará como máximo 300 Litros de agua, distribuidos en 7 etapas.

El proyecto considera medir la acidez del Ril generado en el proceso de lavado, con la finalidad de detener el proceso de lavado una vez alcanzado un porcentaje de acidez (PH) igual o inferior a la acidez requerida por el producto.

En el caso de las cargas producidas para Refinería, se alcanza esta acidez requerida tras el 7° lavado (300 L), pero en el caso de las cargas APD se alcanza el objetivo tras el 5° lavado, lo que significa un consumo de agua de 240 L.

Actualmente se utilizan 1457 Toneladas de agua en el proceso de lavado actual. El proceso propuesto, considera un consumo de 1659 Toneladas, lo que significa un aumento de un 13,8%.

7.5 Tiempo de proceso

Actualmente se utilizan 11 minutos en el proceso de lavado.

	Tiempo [min]
Lavado 1	3
vacío 1	1
Lavado 2	2
vacío 2	1
Lavado 3	3
vacío 3	1
Total	11

Tabla 63: Detalle de los tiempos actuales de lavado.

Al modificar el ciclo de lavado en 7 lavados de 1 minuto, con una etapa de vacío de 30 segundos, se obtiene un tiempo total de 10,5 minutos. Por consecuencia un ahorro de 30 segundos por carga.

	tiempo lavados Refinería [min]	tiempo lavados APD [min]
Lavado 1	1	1
vacío 1	0,5	0,5
Lavado 2	1	1
vacío 2	0,5	0,5
Lavado 3	1	1
vacío 3	0,5	0,5
Lavado 4	1	1
vacío 4	0,5	0,5
Lavado 5	1	1
vacío 5	0,5	0,5
Lavado 6	1	-
vacío 6	0,5	-
Lavado 7	1	-
vacío 7	0,5	-
Total	10,5	7,5

Tabla 64: Detalle de los tiempos modificados de lavado.

La disminución de 0,5 y 3,5 minutos permiten mantener la producción en los niveles actuales, es decir, no son suficiente para incrementar la producción de la unidad.

7.6 Concentración de iones del agua de lavado

El ciclo de lavado se realiza íntegramente con agua proveniente del río Silala, llamada “agua Siloli”. Actualmente la calidad de esta agua, tiene relación con la calidad del producto y no con la calidad de los RiLes, ya que estos son eliminados.

El agua que se envía actualmente contenida en el ácido usado, desde el Nitrador hacia la torre concentradora procede de la reacción de nitración, por lo que es agua sin contaminantes.

Se presentó en detalle la composición química de esta agua en el capítulo 3.7. Lo relevante de este análisis es la concentración de Silicio, de alrededor de 50 PPM, en la forma de SiO_2 .

Al implementar la modificación en el proceso, se enviaría el primer lavado con todos estos iones a la planta concentradora y al paso del tiempo, estos se acumularán en los hervidores de la planta, en la forma de óxidos o sulfatos, con las dificultades operacionales asociadas a la aislación térmica y a la posterior limpieza de equipos.

Por lo presentado anteriormente, se propone utilizar agua desionizada, tratada en una planta de ósmosis y de esta manera prevenir el ensuciamiento de los equipos en la planta concentradora de ácido nítrico.

7.7 Cambio de la concentración de ácido de salida

Al incorporar agua al ácido diluido, este cambia su punto de descomposición y por consecuencia cambia el punto de operación de los tubos de ebullición o “Boiling tube”.

Actualmente se generan aproximadamente 233 Kg de ácido nítrico con una concentración de 85% en peso. Al implementar las modificaciones del proceso de lavado, se generarán 388 Kg de ácido nítrico 70,3% en peso.

Esta disminución de la concentración, favorece la descomposición de PETN en ácido nítrico, según datos obtenidos experimentalmente por J. San Martín, 1982.

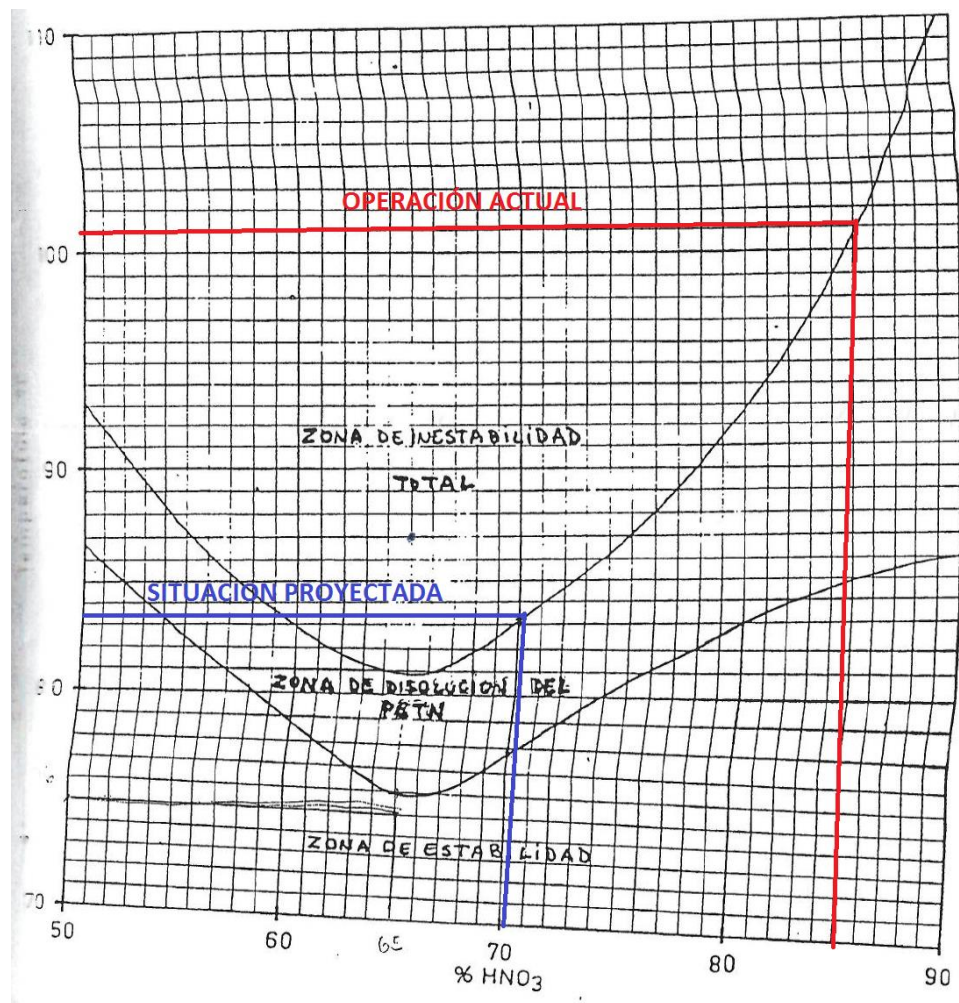


Figura 28: Gráfico de estabilidad de PETN en ácido residual.

Actualmente la concentración de ácido nítrico de 85% en peso, requiere una temperatura de operación de los tubos de ebullición de 101°C. En cambio la situación proyectada, requiere una temperatura de operación de 83,4°C.

7.8 Calidad del producto

En todos los casos se respetan los parámetros de calidad del PETN producto definidos en la **Tabla 8: Parámetros de calidad de PETN producto**.

Actualmente se producen en promedio 5 cargas fuera de especificación al mes. Al medir la acidez del Ril en la línea de descarga, se previene esta situación y se alerta al operador de esta desviación, lo que le permite tomar medidas en forma inmediata y corregir esta situación, con un lavado adicional realizado en forma manual.

Esto significa un ahorro, por concepto de re-proceso de 60 cargas mensuales, lo que corresponde a 15,6 toneladas de PETN al año.

Capítulo 8: Aplicación de modificaciones al proceso.

La implementación de las modificaciones al proceso, respeta la lógica detallada en el capítulo anterior, donde se justifica cada uno de los criterios de diseño.

La implementación de cada una de los cambios será explicada en las secciones a continuación.

N°	Criterio de diseño	Implementación	Sección
1	Maximizar la masa de ácido nítrico recuperado	Cambio en la lógica de control de la unidad.	6
2	Obtener una concentración de ácido usado mayor o igual a 60% en peso	Re-utilizar solo 1° y 2 lavado	1
3	Mantener la temperatura del estanque de ácido usado bajo 40°C	Incorporar sensor redundante de temperatura	2
4	Mantener o minimizar el consumo de agua del ciclo de lavado	Incorporar sensor de PH en la descarga de Riles de lavado.	3
5	Mantener o minimizar el tiempo del ciclo de lavado		
6	Minimizar la concentración de sales en el RIL ácido	Utilizar agua de osmosis en el proceso de lavado	5
7	Acercarse a la concentración óptima de descomposición de PETN	Estanque intermedio de ácido usado	4
8	Mantener o mejorar la calidad del PETN producto	Alarma de acidez al finalizar el ciclo de lavado	3

Tabla 65: Resumen de implementación del proyecto.

8.1 Reutilización del primer y segundo lavado

La recomendación de recuperar solo el primer y segundo lavado se justifica por los criterios de diseño calculados en el capítulo anterior. Principalmente a la maximización de recuperación de ácido (criterio n° 1), respetando la concentración y temperatura de salida del ácido usado (criterios 2 y 3).

La aplicación de estas modificaciones requieren cambios a nivel software del PLC y no es necesario incorporar equipos nuevos. Solo la reprogramación de tiempos y la posición de las válvulas de descarga del filtro.

Los cambios al proceso corresponden a cambios en los tiempos de apertura y cierre de las válvulas de dosificación de agua de lavado, además de las válvulas de descarga, según los tiempos indicados en la **Tabla 64: Detalle de los tiempos modificados de lavado**.

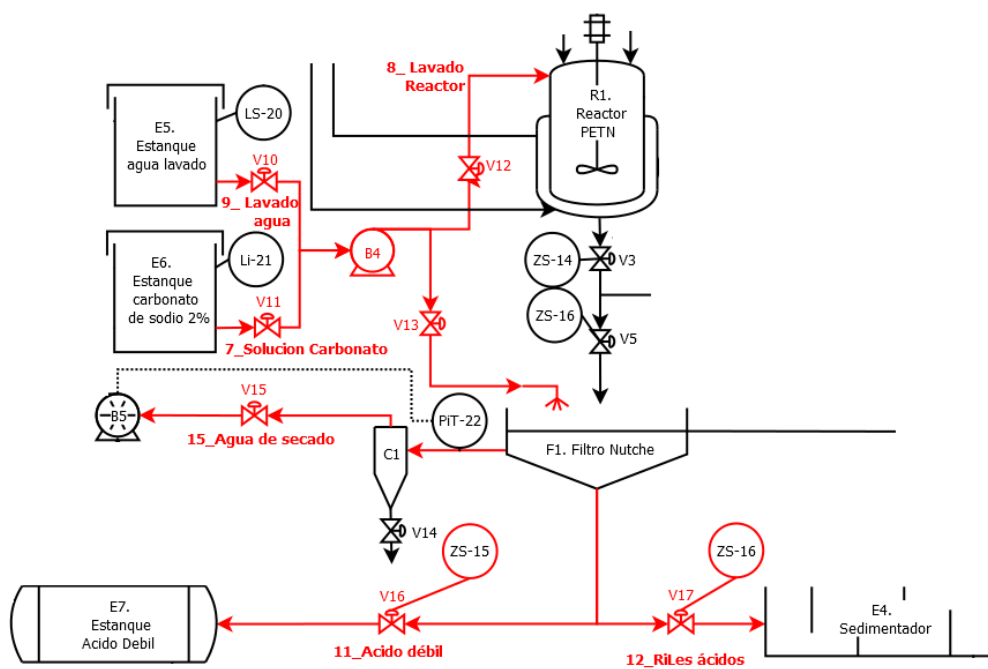


Figura 29: Sección de P&ID donde se implementa la reutilización del primer y segundo lavado.

8.2 Control de temperatura redundante en estanque de ácido débil

Actualmente la concentración de ácido usado que es enviado al estanque de ácido débil es constante. Es decir, cada operación de “traspaso”, envía ácido con la misma concentración al estanque E5. Estanque de ácido débil.

Al enviar ácido con una concentración diferente, proveniente del primer y segundo lavado, se liberará calor debido a la entalpía de mezclado ácido/agua, lo que hará subir la temperatura del estanque, según se calculó en la sección 7.3 Temperatura de estanque de ácido residual.

Actualmente se realizara un monitoreo continuo de la temperatura del E5. Estanque de ácido débil del Nitrador, gracias a la medición del sensor TT-17a. Este tiene una función referencial, ya que no han ocurrido eventos de descomposición en este estanque.

Como medida de seguridad se debe instalar un nuevo sensor de temperatura en estanque de ácido diluido y programar el interlock THA-17 para la alarma de temperatura de 40°C de cualquiera de los sensores del estanque, es decir, si TT-17a o TT-17b superan el umbral definido de temperatura, se detiene la recuperación de ácido y se envía todo el contenido del filtro hacia el sedimentador E4.

El ácido débil contiene un porcentaje de PETN cercano al 2%, según información reportada por el Laboratorio Químico. Por esta razón, requiere el cuidado que corresponde a una corriente de ácido con explosivos

El principal riesgo, está asociado a la descomposición de PETN, explicada en el capítulo 3.5, ya que esta es una reacción capaz de auto sostenerse en el tiempo, hasta consumir la totalidad del PETN disponible.

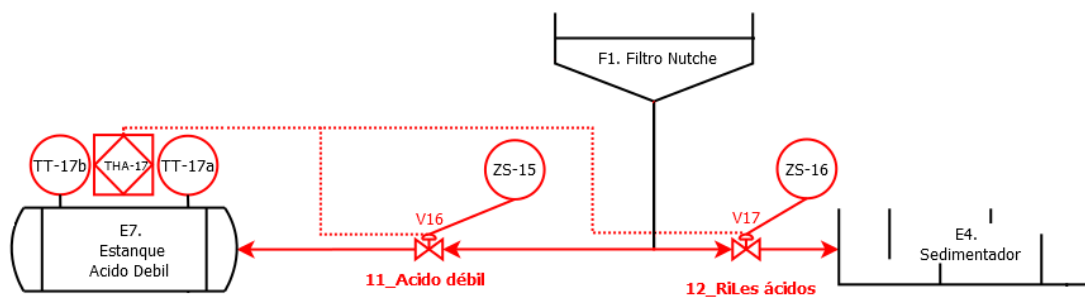


Figura 30: Sección de P&iD donde se implementa el control de temperatura redundante en estanque de ácido débil.

La instalación del sensor adicional, se realizará en el extremo opuesto del existente, con la finalidad de tener un perfil completo de temperatura del estanque de ácido débil E7.

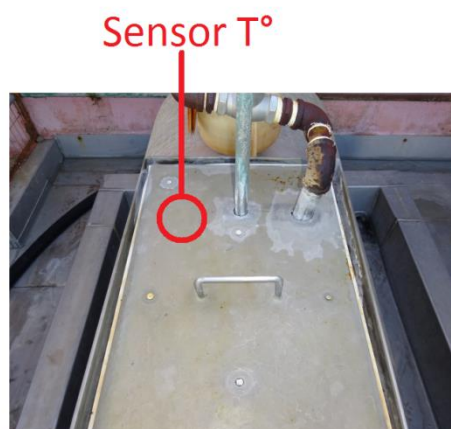


Figura 31: Fotografía donde se indica posición del sensor para el control de temperatura redundante en estanque de ácido débil.

8.3 Control de PH en el ciclo de lavado

Se incorpora un analizador de PH en la línea de Riles ácidos que va desde el Filtro Nutche F1, hasta el Sedimentador E4. Con la finalidad de monitorear la concentración de ácido de salida del Filtro Nutche y como consecuencia la concentración de ácido del PETN producto.

La instalación de este sensor, pretende cumplir 3 criterios de diseño: la minimización del consumo de agua y el tiempo de proceso, además del aseguramiento de la calidad del PETN producto.

Se debe configurar el umbral de PH en forma experimental, de tal forma de cumplir los criterios antes señalados y de esta manera finalizar el ciclo de lavado en el tiempo óptimo.

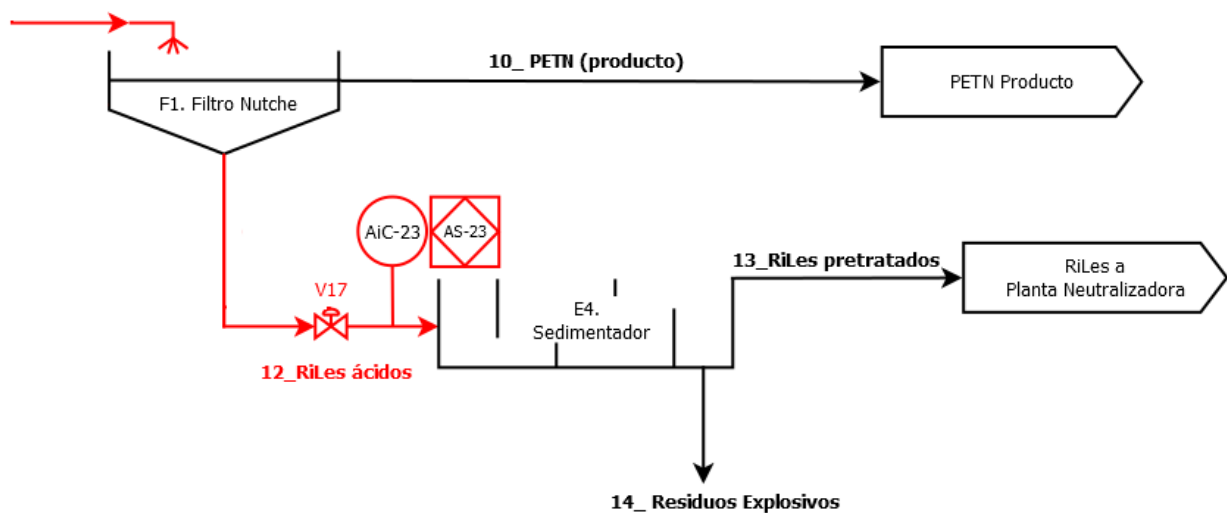


Figura 32: Sección de P&iD donde se implementa el control de PH en el ciclo de lavado.

8.4 Estanque intermedio de ácido usado

Con la finalidad de asegurar la descomposición de la totalidad del PETN en los “Boilling tube” se propone instalar un estanque de ácido intermedio. Cumpliendo dos funciones simultáneamente: estanque amortiguador de la producción y regulador de caudal a través de los “Boilling tube”.

La generación de ácido no es continua, ya que el Nitrador opera por lotes, generando entre 220 y 240 Kg cada aproximadamente una hora, los que actualmente son enviados en solo 15 minutos, haciendo que la operación sea discontinua. La discontinuidad operacional genera complicaciones en cada una de las partidas y paradas. Esto se debe a que la regulación de vapor en estos equipos se realiza en forma manual y cada una de estas operaciones debe ser realizada por un operador en terreno.

El contenido de PETN en el ácido usado es degradado en los “Boilling Tube”, gracias a la descomposición térmica que se realiza en estos. Al cambiar la concentración del ácido usado, este cambia su temperatura de descomposición y por ende la temperatura de operación de estos equipos.

Al incorporar el estanque intermedio de ácido usado, se puede controlar de forma óptima la operación de los tubos de ebullición y evitar un impacto negativo del proyecto en la operación de la Planta Concentradora de ácido nítrico.

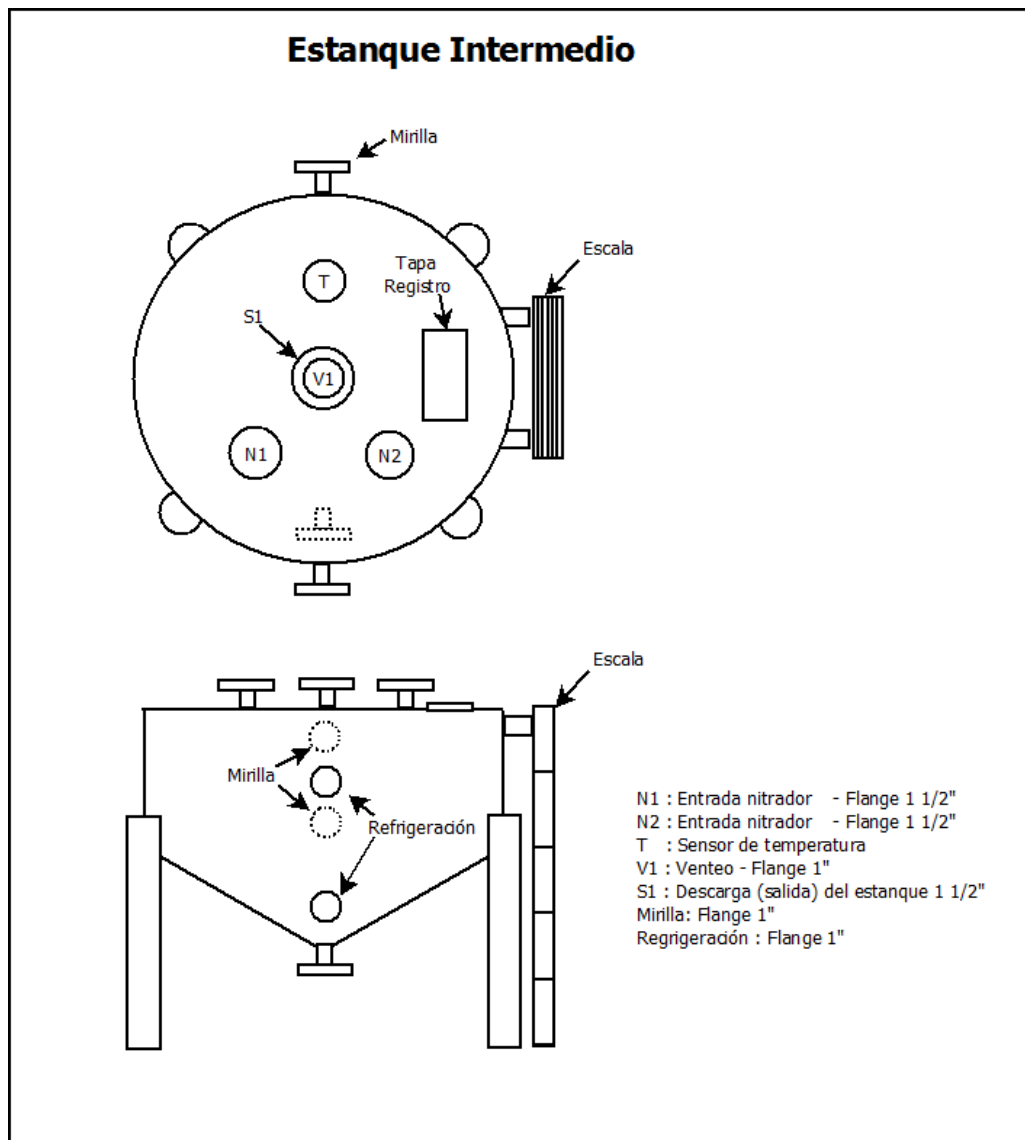


Figura 33: Diagrama para fabricación de estanque intermedio



Figura 34: Fotografía donde se indica posición del estanque intermedio de ácido usado (en Boilling Tube).

Existen 3 controles relevantes para el estanque intermedio de ácido usado:

- Enclavamiento por nivel alto: genera la alarma de nivel alto para detener el envío de ácido desde Nitradores.
- Riesgo de descomposición:
- Temperatura de operación de los tubos de ebullición.

Como aspecto de seguridad se deben utilizar válvulas de corte de tipo vertedero con asiento/membrana teflón/vitón, ya que el ácido a la entrada de los tubos de ebullición contiene explosivos. El utilizar una válvula mal especificada puede generar una detonación por compresión.

Las válvulas de control ubicadas a continuación de las válvulas de corte, deben ser calibradas con su valor zero, con al menos un 20% de apertura. Esto garantiza que no se cerrarán completamente y no aplicarán compresión sobre el ácido con PETN.

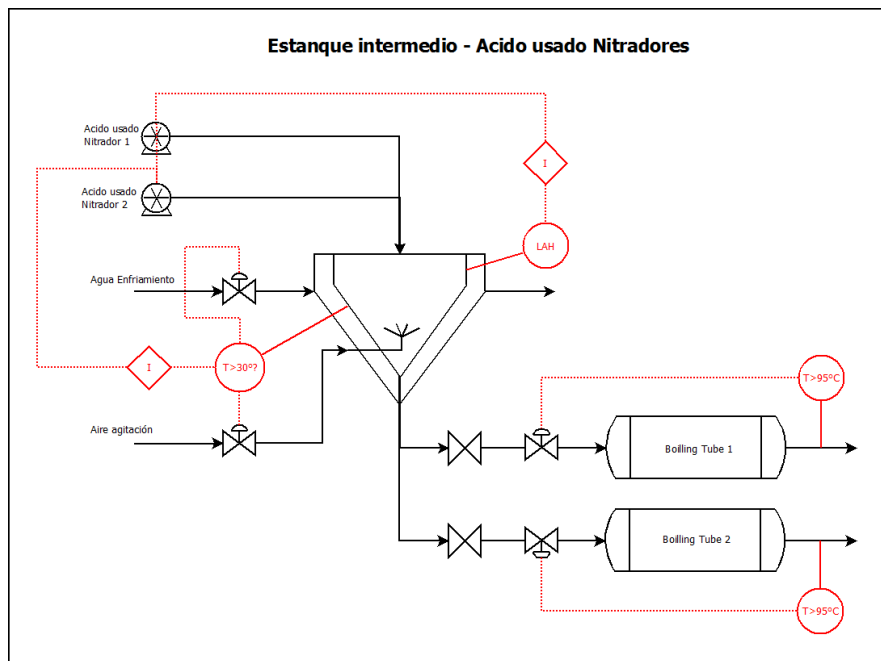


Figura 35: P&iD de Estanque intermedio de ácido usado Nitradores.

8.5 Incorporación de agua de osmosis.

Dadas las características y composición del agua de alimentación, la solución propuesta considera un sistema de pre-filtración para sólidos y turbiedad, seguido de una unidad modular de osmosis inversa, para la reducción del contenido de sales disueltas hasta llegar a los valores requeridos.

La planta se ha diseñado para ser de operación semi-automática y todo el equipamiento se entrega pre-armado y listo para funcionar.

Etapas del proceso:

I. Filtración AgPlus para remoción de solidos suspendidos

II. Inyección y dosificación de bisulfito para de-cloración

III. Inyección y dosificación de Antincrustante para protección de las membranas de Osmosis Inversa

IV. Microfiltración a 5 μm utilizando filtros de cartucho

V. Equipo de Osmosis Inversa donde se realiza el proceso de separación de sales, generándose dos corrientes: el permeado, con un bajo contenido de sólidos disueltos totales y el rechazo, donde se concentran las sales de la corriente de alimentación.

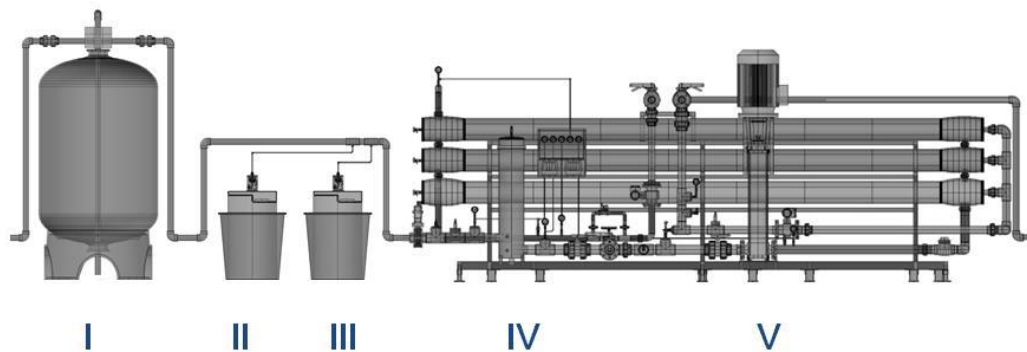


Figura 36: Diagrama de la Planta de Osmosis Inversa.

Los parámetros para el diseño de la planta son los siguientes:

Parámetros de diseño	Valor	Unidad
Caudal de alimentación	3,57	m ³ /h
Caudal de permeado (producto)	2,5	m ³ /h
Caudal de rechazo	1,07	m ³ /h
Recuperación de diseño Planta RO	70	%
Temperatura de diseño	18	°C

Tabla 66: Parámetros de diseño de Planta de Osmosis Inversa.

La proyección para el agua de salida, basado en los parámetros de alimentación proporcionados para el agua Siloli, entrega un valor inferior a 1 PPM para cada una de las sales analizadas, en particular 0,25 PPM para el Silicio y una conductividad total inferior a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Parámetro	Unidad	Alimentación	Producto	Rechazo
Alcalinidad	mg/L CaCO ₃	72	0,25	< 240
Calcio	mg/L	20	< 0,05	27
Cloruros	mg/L	48	0,10	< 165
Conductividad	μS/cm	309	< 5	< 990
Dureza total	mg/L CaCO ₃	36	< 0,1	40
Hierro	mg/L	0,03	< 0,01	< 0,15
Magnesio	mg/L	16	< 0,01	< 20
Nitrato	mg/L	1,1	0,01	< 4
PH		8,5	5,5 -6,0	8,0 - 8,5
Sílice	mg/L	47,2	0,25	< 160
Sodio	mg/L	49	< 0,20	< 165
Sulfatos	mg/L	2,0	< 0,01	< 7
Turbidez	mg/L	1,0	< 0,50	-
Sólidos disueltos totales	mg/L	244	< 5	< 820

Tabla 67: Proyección de calidad de aguas en Planta de Osmosis Inversa.

8.6 Actualización de lógica de control.

Las modificaciones realizadas son:

- Reprogramación de la lógica de operación de las válvulas V-10, V-11, V-12, V-13, V-16 y V-17. Para enviar el primer y segundo lavado al estanque de ácido débil E7.
- Se agrega el sensor TT-17b como sensor de temperatura redundante, para detener el envío de RiLes al estanque de ácido débil en caso que la temperatura supere un umbral definido.
- AiC-23: Se mide la acidez de salida del RiL, para determinar el número óptimo de etapas de lavado.

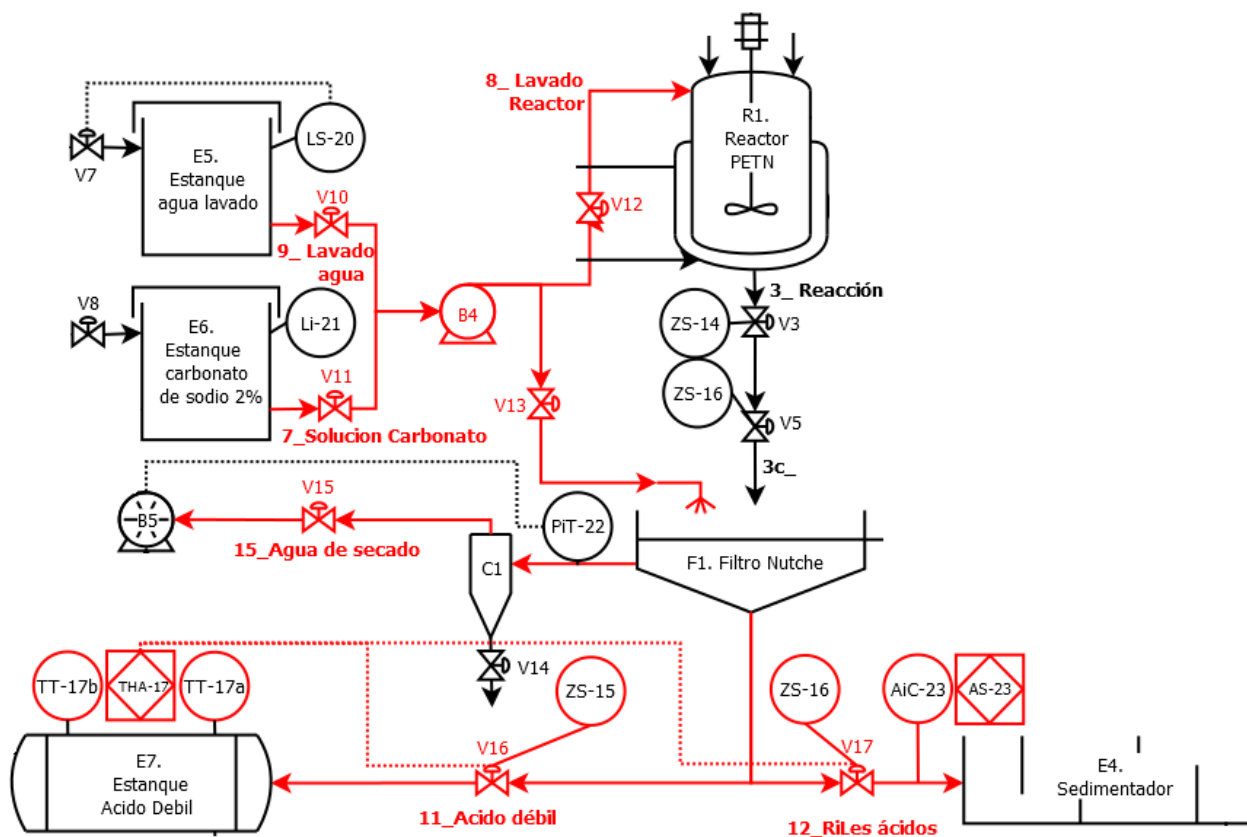


Tabla 68: Diagrama P&iD actualizado, incorporando mejoras al proceso.

Capítulo 9: Evaluación económica

9.1 Bases para la evaluación económica

La evaluación económica se realizará con un horizonte de 10 años, tomando como año inicial el 2016. Los impuestos sobre el margen operacional para cada periodo serán de un 25% para el año 2016 y un 27% para los años siguientes.

Se considera, para la evaluación una producción PETN en 11 turnos y 48 turnos al mes. Los valores para el ácido nítrico, hidróxido de sodio y agua que se utilizarán para la evaluación económica serán los siguientes:

Suministro	Valor [USD/Tonelada]
Ácido Nítrico 60% en peso	550
Hidróxido de Sodio 50% en peso	300
Agua Siloli	5
Agua Potable	2
Costo de tratamiento osmosis	0,5

Tabla 69: Parámetros utilizados para la evaluación económica.

9.2 Beneficios

El beneficio económico para el proyecto proviene del aumento en la recuperación de 1130 toneladas de ácido nítrico 58,8% en peso. Lo cual equivale a 664 Toneladas de ácido nítrico en base seca. Este ácido tiene un valor de compra “intercompany” de \$550 \$USD/Tonelada.

Luego, este ácido deja de considerarse un RiL y ya no es necesario neutralizarlo en la Planta Neutralizadora de Riles, por lo cual se produce un ahorro de Hidróxido de Sodio

Actualmente se utilizan 1457 Toneladas de agua en el proceso de lavado actual. El proceso propuesto, considera un consumo de 1659 Toneladas, lo que significa un aumento de un 13,8%. El costo del

agua Siloli es de 5 \$USD/Tonelada, pero la planta de osmosis operará con un suministro de agua potable, la cual tiene un costo de 2 \$USD/Tonelada y un costo de tratamiento de 0,5 \$USD/Tonelada.

Tabla resumen para evaluación económica			
Ácido Nítrico	Producción PETN	6336	cargas/año
	Concentración HNO ₃ lavado	58,8%	[promedio]
	Ácido Nítrico 58,8%	178	Kg/carga
	Ácido Nítrico base seca	664	Ton/año
	\$Ácido Nítrico 60%	550	USD/Ton
	Ingreso anual recuperación ácido nítrico	\$ 365.348	USD/año
Hidróxido de Sodio	Hidróxido de sodio neutralización	66,6	Kg/carga
	Hidróxido de sodio neutralización	422	Ton/año
	\$Hidróxido de sodio neutralización	300	USD/Ton
	Ingreso anual ahorro hidróxido de sodio neutralización	\$ 126.527	USD/año
Agua	Agua Siloli	1457	Ton/año
	\$Agua Siloli	5	USD/Ton
		\$	
	Agua Potable	1.659	Ton/año
	\$Agua Potable	2	USD/Ton
	Costo de tratamiento osmosis	0,5	USD/Ton
	Ingreso anual reemplazo agua Siloli	\$ 3.138	USD/año
	Total	\$ 495.013	USD/año

Tabla 70: Resumen de evaluación económica

Una vez implementado el proyecto, se producirá un ahorro de 495.013 dólares al año.

9.3 Inversión

Los principales egresos corresponden a la planta de osmosis, estanque de ácido intermedio, sensores y actualización del sistema de control, según se indica en la tabla:

Egresos		
Ítem	Descripción	Valor [\$USD]
1	Planta de osmosis 2.5 m3/h	\$ 50.000
2	Estanque intermedio ácido usado	\$ 20.000
3	Actualización sistema de control	\$ 20.000
4	Sensores: PH, temperatura y nivel	\$ 20.000
5	Estanques y líneas distribución	\$ 10.000
6	Sistema de bombas: Booster	\$ 15.000
7	Sistema bombas ciclo lavado	\$ 15.000
8	Pipe rack	\$ 40.000
9	Obra civil	\$ 30.000
10	Imprevistos	\$ 30.000
Total		\$ 250.000

Tabla 71: Resumen de egresos.

9.4 Costos

La implementación de este proyecto no considera un aumento en el costo de operación ni mantenimiento de la unidad.

El único costo a considerar es la operación (y mantención de la planta de osmosis) que se calcula según datos del fabricante y se obtiene un costo de 0,5 dólares por tonelada de agua filtrada.

9.5 Flujo de caja

Flujos de Caja y VAN											
Años	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026
Impuesto	25%	27%	27%	27%	27%	27%	27%	27%	27%	27%	27%
Ingresos	-	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013
Costos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Margen Operacional	-	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013	495.013
Depreciación (Negativo)	-	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000	- 25.000
Resultado antes de Impuesto	-	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013	470.013
Impuesto	-	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903	- 126.903
Resultado después de Impuesto	-	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109	343.109
Depreciación (Positivo)	-	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000
Inversión	- 250.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valor Residual	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flujo de Caja	- 250.000	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109	368.109

Tabla 72: Flujo de caja del proyecto.

9.6 Resultados

La evaluación del proyecto “Optimización del ciclo de lavado para el Nitrador de PETN” que consiste en modificar el ciclo de lavado con la finalidad de recuperar ácido nítrico implica una inversión de \$USD 250.000.- y tiene un ingreso anual calculado de \$USD 495.013.-

Al calcular los indicadores económicos para el proyecto se obtienen los siguientes resultados:

Indicadores	
VAN	USD\$ 1.829.900
TIR	147%
Payback	0,7

Tabla 73: Indicadores económicos del proyecto.

Estos indicadores hacen que el proyecto sea económicamente viable.

Capítulo 10: Conclusiones y Recomendaciones

10.1 Conclusiones

Una vez realizado este trabajo, se puede concluir que es viable tanto técnicamente como económicamente la realización de este proyecto.

Se maximizó la cantidad de ácido nítrico recuperado, respetando la concentración mínima establecida para el ácido residual, manteniendo el tiempo de proceso y sin sobrepasar la temperatura que permite operar la unidad en forma segura.

Además de lo anterior, se disminuyó el contenido de sales del ácido usado mediante la incorporación de una planta de osmosis y se obtendrá una condición mas favorable para la descomposición del PETN que contiene el ácido usado.

Se produce un aumento de un 13,8% en el consumo de agua al proyectar la situación mas desfavorable, que consiste en realizar las 7 etapas de lavado. Durante la etapa de puesta en servicio de la planta tras la aplicación de las modificaciones se pretende disminuir las etapas de lavado para mantener el consumo de agua del proceso.

Para calcular el ahorro de ácido nítrico, se consideró la recuperación del primer y segundo lavado de PETN ácido, recuperando 664 toneladas (en base seca) de ácido nítrico, además de un ahorro de 422 toneladas de hidróxido de sodio.

Se calculó la temperatura máxima que se podría alcanzar al mezclar el ácido nítrico 85% en peso, proveniente de la fabricación de PETN con el Ril ácido y se alcanza un máximo de 34,4 °C, lo que no supera el umbral de seguridad. Esto será monitoreado en forma continua, ya que es uno de los principales factores de riesgo operacional de este proyecto.

Se obtiene una disminución teórica del tiempo de cada ciclo de fabricación de 4 minutos, lo que no es suficiente para incrementar la producción de PETN.

Por último, la implementación del proyecto implica un reemplazo de la utilización de agua Siloli, por agua potable, lo que genera una mayor independencia operativa a la unidad.

10.2 Recomendaciones

Al realizar este trabajo se detectaron 2 oportunidades de mejora:

- Revisar el sistema de muestreo para el PETN producto.
- Revisar la etapa de secado del PETN.

Actualmente se utiliza un tiempo fijo de secado de 15 minutos. Como una mejora adicional al proceso se propone acortar el tiempo de secado, midiendo el nivel de vacío, en la línea de succión de la bomba de vacío y usando esta variable para encontrar el tiempo óptimo.

Para implementar esta mejora, es necesario instalar el manómetro en rango absoluto y luego medir la humedad para diferentes tiempos de secado y diferentes niveles finales de vacío.

Una vez realizadas las mediciones, se debiera obtener una curva como la siguiente. Donde X^* corresponde a la humedad final del producto.

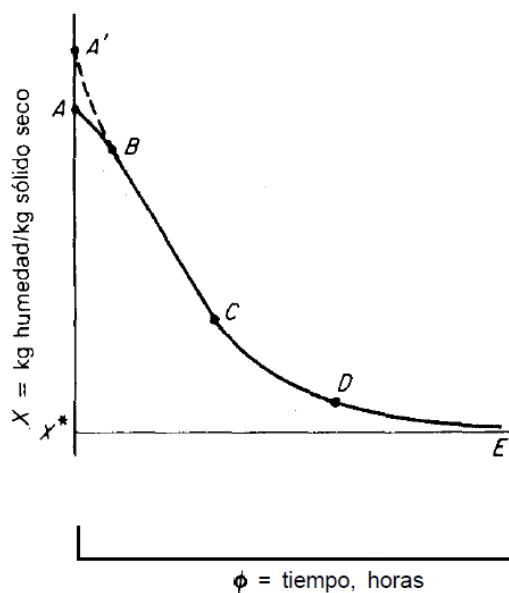


Figura 37: Velocidad de secado por lotes. [18]

Referencias

- [1] <http://www.enaex.com/productos-y-servicios/>, consultada en Julio de 2016
- [2] Explosives Jacques Boileau
- [3] <http://feem.info> Federation of European Explosives Manufacturers, consultada en Julio de 2016
- [4] <https://www.ihs.com/products/explosives-and-blasting-chemical-economics-handbook.html>, consultada en Julio de 2016
- [5] Fuente: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/explosives/>, consultada en Julio de 2016
- [6] [7] [8] Enaex S.A. Memoria anual 2014
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, consultada en Julio de 2016
- [10] Chemistry and technology of explosives, Vol II, Tadeuz Urbanski
- [11] www.codelcoeduca.cl, consultada en Julio de 2016
- [12] Perspectives on Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Decomposition, David M. Chambers, 2002.
- [13] <http://www.biazzi.ch/page/downloads.php>, consultada en Julio de 2016
- [14] US Patent 2,370,437
- [15] The Decomposition of Spent PETN Nitration Acids, 1. Rodger and J.D. Marvine, 1963
- [16] QVF, NG Denitration/Nitric Acid/ Sulph. Acid Concentration Unit - QVFT-2117288_Handbuch
- [17] MICHEA CARVAJAL, YULIANA ALEJANDRA, DISEÑO DE UN REACTOR CONTINUO PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE TETRANITRATO DE PENTAERITRITOL Y RECUPERACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO.
- [18] Robert E. Treybal, Operaciones de transferencia de masa 2e, pag 7373