



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAISO
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA

PROYECTO PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**“DISEÑO PLANTA DE TRATAMIENTO DE
RESIDUOS DE SENTINA EN TERMINAL
QUÍMICO OXIQUIM QUINTERO”**

Alumno: **Macarena Cataldo Hernández.**

Profesores: **Carlos Carlesi Jara.**

Eduardo Meyer

Aguilera.

ENERO 2009

Resumen.

La existencia de contaminación marítima a causa de hidrocarburos, produce un gran daño en los ecosistemas acuáticos, en algunos casos estos hidrocarburos son vertidos al mar por causa de accidentes en buques petroleros pero esto corresponde a 10-15 % del vertido total de hidrocarburos. El porcentaje restante corresponde a pequeños derrames en operaciones de carga y descarga, accidentes menores, roturas de depósitos, limpieza de depósitos y descarga de residuos de sentinas.

La sentina de un buque es la cavidad inferior ubicada sobre la quilla, donde se acumulan aguas de diferentes procedencias, que filtran por los costados, cubierta, túnel de la hélice del buque y donde también confluyen las filtraciones y residuos de lubricantes, combustibles y aguas de lavado de sala de máquinas. Los desechos líquidos provenientes de este sector del buque se conocen como **residuos de sentina**.

Estos residuos son una mezcla de agua - hidrocarburos, donde generalmente un 40% corresponde a agua y un 60% a hidrocarburos, siendo estos parámetros variables en un amplio rango, además se encuentran sólidos sedimentables los cuales no superan 0,1[mg/l].

Considerando el gran daño que produce la descarga de residuos de sentina al mar y otras operaciones náuticas, en 1973 se crea el convenio internacional para prevenir la contaminación marítima denominado Marpol(Marine Pollution) el cual sufre grandes modificaciones en el año 1978 por lo que actualmente se denomina Marpol 73/78, este convenio avalado por Organización Marítima Internacional (OMI) dedica en su Anexo 1º a la descarga de hidrocarburos, en el cual se especifica entre otras cosas que los buques deben contar con sistemas de control de descarga de hidrocarburos, cantidades y lugares en los cuales es posible descargar estos residuos en el mar, el uso de un libro para el seguimiento de residuos de sentina, además de obligar a los puertos pertenecientes al convenio a disponer de instalaciones de recepción de residuos cuya descarga no sea posible por normas en el mar.

Chile como país perteneciente al convenio Marpol debe velar por el cumplimiento de sus normativas, controlando las descargas al mar en su jurisdicción y dotando sus puertos de instalaciones necesarias para descarga de residuos de sentina.

Dada la ubicación geográfica de Chile, sus puertos son generalmente el destino final de barcos mercantes y cruceros por lo cual debe contar con instalaciones apropiadas para poder brindar eficientemente el servicio de descarga de sentinas.

En la actualidad la descarga de sentinas se realiza por medio de camiones aljibes, los cuales transportan estos residuos a plantas de tratamientos o revalorización de hidrocarburos, estas plantas separan las dos fases (oleosa-acuosa) por medio de métodos físicos usando equipos como decantadores y filtros centrífugos de los cuales se obtiene una fase rica en hidrocarburos, con propiedades similares a las de fuel-6 (densidad, viscosidad, poder calorífico) la cual es apta para la generación térmica, por lo cual es vendida a las cementeras. Sin embargo la fase rica en agua obtenida por medio de estos métodos, posee trazas de hidrocarburos además de metales como Zinc y Plomo lo que hace imposible su descarga al mar y obliga a realizar algún otro tipo de tratamiento.

Se han desarrollado distintas alternativas tecnológicas para el tratamiento de aguas con trazas de hidrocarburos; tales como la ultrafiltración, nanofiltración, uso de membranas y métodos biológicos, sin embargo estos métodos suelen ser poco atractivos económicamente, y muchas veces no remueven todos los contaminantes, por lo cual se debe investigar algún método alternativo. En este contexto y teniendo conocimiento de los principales contaminantes de esta agua, la oxidación avanzada por medio de electroquímica parece ser una buena alternativa, por su capacidad de degradar los hidrocarburos, atraer metales en sus cátodos y por la eventualidad de operar con bajos costos.

En este trabajo se puede observar la eficiencia del tratamiento por medio de un reactor electroquímico piloto. Este reactor cuenta con 2 ánodos de Oxido de Titanio y cátodos de acero inoxidable, y las pruebas se realizaron a distintas corrientes entre 6- 2 [A].

Los resultados obtenidos fueron positivos y se pudo observar una baja en los parámetros medidos. En cuanto DQO medido al inicio y termino de las pruebas en el reactor piloto se observo un baja de cerca de un 60%, resultados similares se obtuvieron en lo parámetros Color y Zinc, paralelo a esto se realizaron pruebas con electroflotación y electrodeposición las cuales aumentaron el rendimiento del reactor.

Utilizando los resultados obtenidos en el reactor piloto se diseña un reactor Electroquímico Semibatch capaz de procesar 2 toneladas horas de aguas con un contenido inicial de DQO de 3500 (mg/l) degradándolo hasta obtener 60 (mg/h), este reactor cuenta con 40 ánodos de Oxido de Titanio y 39 cátodo de acero inoxidable con una corriente de 57 [A].

Una vez definido el proceso se procedió a realizar el análisis económico del proyecto. De este análisis se puede deducir que, si bien el servicio de recepción y almacenamiento residuo es un

proyecto rentable, aumenta su atractivo al revalorizar el hidrocarburo y venderlo como combustible alternativo, esto basado en los parámetros medidos TIR 48% , VAN 1.065 M USD, PayBack menor a 3 años.

Agradecimientos.

Con alegría y emoción culmina esta etapa de mi vida, quiero agradecer a todas esas personas que de alguna forma u otra me incentivaron y apoyaron durante todo este proceso y sé lo seguirán haciendo en mis metas futuras.

No fue tarea fácil, como lo es todo en la vida, pero el perseverar y luchar contra las adversidades lo hace aun más valioso, el poner todo nuestro esfuerzo y pasión en nuestros sueños es lo que finalmente los hace realidad.

Yo hice realidad uno de mis sueños, el convertirme en Ingeniera Civil Química. Agradezco a Dios por ser mi fiel amigo durante esta etapa, entregarme su fuerza y alentarme en momentos de dificultad.

Destaco el gran apoyo de mi familia que siempre creyó en mí, me alentó en cada paso de este largo camino y me entregó su incondicional amor. A mis Padres Amelia y Raúl quienes hicieron todo lo posible por entregarme una buena educación, además de enseñarme con su infinita bondad a ser una persona de bien y a luchar por lo que quiero. A mis hermanas Marcela y Gabriela quienes me mimaban o simplemente me acompañaban en esas largas noches de estudio. Y como olvidar al Tata Manolo quien siempre estuvo conmigo apoyándome en todas las etapas. Sé que en este momento desde algún lugar está muy orgulloso de mí.

Quiero agradecer también a mis compañeros y amigos, destacar el incondicional apoyo de Christian Plaza, la familia Meyer-Pizarro la cual me brindó su cariño más allá lo meramente profesional; al profesor Carlos Carlesi por su buena disposición y ayuda incondicional, a toda la Escuela de Ingeniería Química y Oxiquim Terminal Quintero por otorgarme una oportunidad.

“Realmente soy un soñador práctico; mis sueños no son bagatelas en el aire. Lo que yo quiero es convertir mis sueños en realidad” Mahatma Gandhi.

Tabla de Contenidos

1. OBJETIVOS.....	2
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. ANTECEDENTES.....	4
3. NORMATIVA NACIONAL VIGENTE SOBRE CONTAMINACIÓN MARÍTIMA POR HIDROCARBUROS.....	7
3.1. CONSTITUCIÓN POLÍTICA DEL ESTADO.....	7
3.2. LEY DE BASES GENERALES DE MEDIO AMBIENTE, LEY Nº 19.300.....	7
3.3. LEY DE NAVEGACIÓN.....	8
3.4. DECRETO SUPREMO (M). Nº 1 DEL 6 DE ENERO DE 1992, QUE APRUEBA EL REGLAMENTO PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN ACUÁTICA.....	9
3.5. DECRETO SUPREMO (M) Nº 1689, DE 14 DE NOVIEMBRE DE 1994 QUE PROMULGA EL PROTOCOLO RELATIVO AL CONVENIO INTERNACIONAL PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN POR LOS BUQUES DE 1973(MARPOL 73/78).....	11
3.6. ANEXO I REGLA 10" MÉTODOS PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS DE BUQUES QUE OPERAN EN ZONAS ESPECIALES":.....	13
3.7. ANEXO I REGLA 12" CONTROL DE LAS DESCARGAS DE HIDROCARBUROS":.....	14
3.8. ANEXO I REGLA 20" LIBRO DE REGISTROS DE HIDROCARBUROS":.....	15
3.9. DECRETO SUPREMO Nº 101, D.O 16.07.2003. (CLC 92).....	16
3.10. CONCLUSIONES.....	16
4. ESTUDIO DE MERCADO RESIDUOS DE SENTINA.....	18
4.1. INTRODUCCIÓN.....	18
4.2. GENERACIÓN DE RESIDUOS DE SENTINAS.....	18
4.2.1. <i>Recalada y Retiro de sentinas Puerto de Valparaíso.....</i>	<i>19</i>
4.2.2. <i>Recalada y Retiro de sentinas Puerto de San Antonio.....</i>	<i>20</i>
4.2.3. <i>Recalada- Retiro de sentinas Puerto de Quintero.....</i>	<i>21</i>
4.3. GENERADORES DE RESIDUOS DE SENTINA.....	24
4.3.1. <i>Agencias navieras generadoras de Valparaíso.....</i>	<i>25</i>
4.3.2. <i>Agencias navieras generadoras de San Antonio.....</i>	<i>26</i>
4.3.3. <i>Agencias navieras generadoras de Quintero.....</i>	<i>28</i>
4.3.4. <i>Conclusiones Generadores.....</i>	<i>29</i>
4.4. TRASPORTADORES DE RESIDUOS DE SENTINA.....	30
4.4.1. <i>Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de Valparaíso.....</i>	<i>30</i>

4.4.2.	<i>Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de San Antonio.....</i>	32
4.4.3.	<i>Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de Quintero.....</i>	33
4.4.4.	<i>Conclusiones Transportistas.....</i>	34
4.5.	DESTINATARIO FINAL.....	34
4.5.1.	<i>Tonelaje recepcionado por destinatario final Marzo – Diciembre 2006, de sentinas de Valparaíso.....</i>	35
4.5.2.	<i>Tonelaje recepcionado por destinatario final 2006, de sentinas de San Antonio.....</i>	36
4.5.3.	<i>Tonelaje recepcionado por destinatario final año 2006, de sentinas de Quintero.....</i>	37
4.5.4.	<i>Conclusiones Destinatario.....</i>	38
4.6.	CONCLUSIONES.....	38
5.	OXIQUM TERMINAL MARÍTIMO QUINTERO.....	41
5.1.	UBICACIÓN.....	41
5.2.	DESCRIPCIÓN TERMINAL MARÍTIMO OXIQUIM QUINTERO.....	42
5.2.1.	<i>Instalaciones Marítimas.....</i>	42
5.2.2.	<i>Instalaciones Terrestres.....</i>	44
5.2.3.	<i>Equipamiento y Sistemas Comunes Marítimo-Terrestres.....</i>	45
6.	CARACTERÍSTICAS DEL RESIDUO DE SENTINA.....	47
6.1.	CARACTERÍSTICAS GENERALES.....	47
6.2.	CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS.....	48
6.3.	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.....	49
6.4.	ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO RESIDUOS DE SENTINA.....	50
7.	TÉCNICAS Y TECNOLOGÍAS ACTUALES EN TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE SENTINA.....	52
7.1.	ANTECEDENTES.....	52
7.2.	EQUIPOS UTILIZADOS.....	52
7.2.1.	<i>Separadores petróleo-agua (SP-A).....</i>	52
7.2.2.	<i>Separadores centrífugos.....</i>	53
7.2.3.	<i>Separadores DAF (Dissolved Air Flotation).....</i>	53
7.2.4.	<i>Separadores físicos: filtros hidrofóbicos.....</i>	53
7.2.5.	<i>Filtración por Membrana (ultrafiltración).....</i>	54
7.2.6.	<i>Tratamientos Biológicos.....</i>	54
7.2.7.	<i>Procesos avanzados de oxidación química.....</i>	56
8.	PROCESO DE DESCARGA, ALMACENAMIENTO, TRATAMIENTO Y DESPACHO DE RESIDUO REVALORIZADO DE SENTINA.....	58

8.1.	DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.	58
8.2.	CAPACIDAD PRODUCTIVA.	59
8.3.	DESCARGA DE RESIDUOS.	59
8.4.	ALMACENAMIENTO DE RESIDUO.	60
8.4.1.	<i>Características estanque 206.</i>	61
8.4.2.	<i>Características serpentín.</i>	62
8.5.	TRATAMIENTO DE REVALORIZACIÓN DE HIDROCARBUROS.	62
8.5.1.	<i>Decantador.</i>	63
8.5.2.	<i>Intercambiador de calor.</i>	64
8.5.3.	<i>Filtro centrifugo.</i>	65
8.6.	TRATAMIENTO AGUA CON TRAZAS DE HIDROCARBUROS.	66
8.7.	PROCESO DE CARGA DEL SUBPRODUCTO.....	69
8.8.	DIAGRAMA DE LA PLANTA.	70
9.	DISEÑO REACTOR ELECTROQUÍMICO.....	72
9.1.	INTRODUCCIÓN.	72
9.2.	OXIDACIÓN ANÓDICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN ELECTRODOS DE ÓXIDOS METÁLICOS.	73
9.3.	MODELO TEÓRICO PARA LA OXIDACIÓN ANÓDICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN METALES DE ÓXIDOS METÁLICOS, PROPUESTO POR COMINELLIS.	76
9.3.1.	<i>Modelado de oxidación anódica.</i>	76
9.3.2.	<i>Cinética.</i>	78
9.3.3.	<i>Optimización de costos.</i>	84
9.4.	MODELO CINÉTICO.....	87
9.5.	DISEÑO DE EXPERIMENTO.	89
9.6.	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.	90
9.7.	EXPERIMENTAL.	93
9.7.1.	<i>Obtención y preparación de muestras:</i>	93
9.7.2.	<i>Procedimiento:</i>	93
9.7.3.	<i>Medición de muestras:</i>	94
9.8.	RESULTADOS.	94
9.9.	ANÁLISIS DE DATOS.....	98
9.9.1.	<i>Análisis de DQO</i>	98
9.10.	DISEÑO DE REACTOR.....	107
10.	BALANCE DE MASA Y ENERGÍA.....	112
10.1.	PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL RESIDUO.....	112

10.2.	BALANCE DE ENERGÍA EN LA DESCARGA DEL RESIDUO.....	114
10.2.1.	<i>Ecuaciones Importantes.....</i>	114
10.2.2.	<i>Cálculos de Energía.....</i>	116
10.3.	BALANCE DE ENERGÍA EN EL ESTANQUE CON SERPENTÍN.....	119
10.4.	BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN EL DECANTADOR.....	122
10.5.	BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EN EL INTERCAMBIADOR CONCÉNTRICO.....	125
10.6.	BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EN EL FILTRO CENTRIFUGO.....	126
10.7.	BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO.....	129
11.	ANÁLISIS ECONÓMICO.....	131
11.1.	COSTOS ASOCIADOS.....	131
11.1.1.	<i>Capital de inversión.....</i>	131
11.1.2.	<i>Costos de producción.....</i>	132
11.1.3.	<i>Depreciación.....</i>	133
11.2.	DETERMINACIÓN PRECIO DE VENTA DE PRODUCTO.....	134
11.3.	EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	135
11.3.1.	<i>Determinación de criterios importantes en el proyecto.....</i>	137
11.4.	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.....	138
11.4.1.	<i>Variación en el capital de inversión.....</i>	138
11.4.2.	<i>Variación precio de venta.....</i>	139
11.4.2.	<i>Variación en los costos directos de producción.....</i>	142
11.5.	<i>Análisis de resultados obtenidos.....</i>	143
12.	CONCLUSIONES.....	145
ANEXO A: DATOS ESTUDIO DE MERCADO.....	2	
A.1.	RECALADAS Y FAENAS DE DESCARGA DE SENTINA EN LA V REGIÓN.....	2
A.1.1.	<i>Número de recaladas de naves nacionales y extranjeras por puertos año 2006.....</i>	2
A.1.2.	<i>Recalada 2006, Valparaíso, Quintero, San Antonio.....</i>	3
A.1.3.	<i>Recalada y faenas de descarga de residuos Valparaíso año 2006.....</i>	3
A.1.4.	<i>Recalada y faenas de descarga de residuos San Antonio, año 2006.....</i>	4
A.1.5.	<i>Recalada y faenas de descarga de residuos Quintero, año 2006.....</i>	4
A.1.6.	<i>Recalada y faenas de descarga de residuos Quintero, estimada año 2006.....</i>	5
A.2.	GENERADORES RESIDUOS DE SENTINA EN LA V REGIÓN.....	5
A.2.1	<i>Generadores de residuos Valparaíso, año 2006.....</i>	5
A.2.2.	<i>Generadores de residuos San Antonio, año 2006.....</i>	6
A.2.3.	<i>Generadores de residuos Quintero, año 2006.....</i>	6

A.3. EMPRESAS TRANSPORTISTAS DE RESIDUOS DE SENTINA EN LA V REGIÓN, AÑO 2006.	7
A.3.1. <i>Transportistas de residuos Valparaíso 2006.</i>	7
A.3.2. <i>Transportistas de residuos San Antonio, 2006.</i>	7
A.4. DESTINO FINAL DE RESIDUOS DE SENTINA EN LA V REGIÓN, AÑO 2006.	8
A.4.1. <i>Destino final de residuos de sentina, Valparaíso 2006.</i>	8
A.4.2. <i>Destino final de residuos de sentina, San Antonio 2006.</i>	8
A.5. CARACTERÍSTICAS DE LOS DESTINATARIOS FINALES DE RESIDUOS DE SENTINA.	9
ANEXO B: DISEÑO DE SERPENTÍN.	10
B.1. CÁLCULOS DE REQUERIMIENTOS DE CALEFACCIÓN.....	10
B.1.1. <i>Condiciones de diseño:</i>	10
B.2. COEFICIENTE COMBINADO DE TRANSFERENCIA DE CALOR.	10
B.2.1. <i>Tabla factor Γ_1</i>	11
B.2.2. <i>Diagrama factor Γ_2</i>	12
B.3. COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR.	13
B.4. PERDIDAS DE CALOR EN EL MANTO.	13
B.4.1 <i>Pérdidas totales en estanque.</i>	14
B.5. CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL SERPENTÍN.....	14
B.6. CALCULO EL ÁREA DE FLUJO NECESARIA.	18
B.7. DIAGRAMA SERPENTÍN.	21
ANEXO C: DECANTADOR WESTFALIA CD-305.....	22
C.1. DIAGRAMA DEL DECANTADOR.	22
C.2. FICHA TÉCNICA DECANTADOR.	23
ANEXO D: DISEÑO INTERCAMBIADOR DE CALOR CONCÉNTRICO.....	24
D.1. SELECCIÓN TIPO DE INTERCAMBIADOR.	25
D.1.1. <i>Selección de fluido por anulo y tubo.</i>	26
D.2. DISEÑO DE INTERCAMBIADOR DE CALOR CONCÉNTRICO.	27
D.2.1. <i>Calculo de Área de flujo requerida.</i>	27
D.2.2. <i>Calculo de coeficientes de transferencia de calor.</i>	28
D.2.3. <i>Calculo coeficiente total de transferencia de calor.</i>	30
D.2.4. <i>Calculo de largo del intercambiador.</i>	30
D.2.5. <i>Calculo factor de fricción.</i>	31
D.2.6. <i>Calculo caída de presión.</i>	32
D.2.7. <i>Chequeo factor de obstrucción.</i>	33

ANEXO E: FILTRO CENTRIFUGO WESTFALIA OSD 6.....	34
E.1. DIAGRAMA FILTRO CENTRÍFUGO.	34
E.2. FICHA TÉCNICA FILTRO CENTRÍFUGO.	35
ANEXO E: CURVAS TIPO DE UN BUQUE.....	36

Índice de Gráficos.

Gráfico 1: Recalada V región.	19
Gráfico 2: Recalada y toneladas descargas de sentinas puerto Valparaíso Marzo-Diciembre 2006.....	20
Gráfico 3: Recalada y toneladas descargas de sentinas San Antonio año 2006.....	21
Gráfico 4: Recalada y toneladas descargas de sentinas Quintero año 2007.....	22
Gráfico 5: Recalada y faena de descarga de sentinas Quintero año 2006.....	23
Gráfico 6: Estimación Faenas de descarga de sentinas.....	24
Gráfico 7: Toneladas descargas Valparaíso.	26
Gráfico 8: Toneladas descargadas San Antonio.....	27
Gráfico 9: Toneladas descargadas Quintero.....	29
Gráfico 10: Transporte de sentinas Valparaíso.....	31
Gráfico 11: Transporte de sentinas San Antonio.....	32
Gráfico 12: Transporte de sentinas Quintero.....	34
Gráfico 13: destinatario Final residuos puerto de Valparaíso.....	36
Gráfico 14: destinatario final residuos puerto de San Antonio.....	37
Gráfico 15: destinatario final residuos de sentina Quintero.....	38
Gráfico 16: Comparación perfiles cromatográfico.....	50
Gráfico 17: Variaciones de la inversa de la eficiencia de corriente con la inversa de concentraciones de orgánicos	81
Gráfico 18: Variación de la inversa de la corriente efectiva con la inversa de la concentración de orgánicos.....	83
Gráfico 19: Factor de eficacia como una función de Φ para distintos valores de λ	84
Gráfico 20: Color V/S Tiempo.	95
Gráfico 21: Zinc V/S Tiempo.	96
Gráfico 22: DQO V/S tiempo.....	97

Gráfico 23: Análisis DQO a 6[A].	99
Gráfico 24: Análisis DQO 5[A].	100
Gráfico 25: Análisis DQO 4[A].	101
Gráfico 26: Análisis DQO 3[A].	102
Gráfico 27: Gráfico Logaritmo de Km v/s Corriente.	104
Gráfico 28: Corriente v/s Voltaje.	106
Gráfico 29: Ajuste de curva Km v/s i.	107
Gráfico 30: Caudal optimo de operación.	119
Gráfico 31: Flujo de caja acumulado.	137
Gráfico 32: Variación de la inversión.	138
Gráfico 33: Variación del precio de descarga.	139
Gráfico 34: Variación del precio Fuel-6.	140
Gráfico 35: Variación del precio en relación ala cantidad de hidrocarburos presentes en el residuo.	141
Gráfico 36: Variación costos directos de producción.	142

Índice de Tablas.

Tabla 1: Características muelle.	43
Tabla 2: Rango sentinas.	47
Tabla 3: Características sentinas.	48
Tabla 4: Análisis por elemento.	49
Tabla 5; Capacidad productiva.	59
Tabla 6: Características estanque 206.	61
Tabla 7: Otras Características estanque 206.	61
Tabla 8: Características serpentín.	62
Tabla 9: Características Fuel Oil 6.	66
Tabla 10: Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas marinos dentro de la zona de protección litoral	68
Tabla 11: Descripción ánodo.	90
Tabla 12: Descripción Cátodo.	90
Tabla 13: Resultados parámetro color.	94
Tabla 14: Resultados parámetro zinc.	95

Tabla 15: Resultados parámetro DQO (mg/l).....	96
Tabla 16: Medición de voltaje.....	98
Tabla 17: Análisis DQO a 6[A].....	99
Tabla 18: Analisis DQO 5[A].....	99
Tabla 19: Análisis DQO 4[A].....	100
Tabla 20: Análisis 3[A].....	101
Tabla 21: Características reactor.....	103
Tabla 22: Análisis K, Km.....	103
Tabla 23: Logaritmo de Km.....	103
Tabla 24: Corriente v/s Voltaje.....	105
Tabla 25: Valores importantes.....	106
Tabla 26: Parámetros de operación.....	108
Tabla 27: Parámetros buscados.....	109
Tabla 28: Dimensiones Ánodos.....	109
Tabla 29: Cantidad de ánodos.....	109
Tabla 30: Número de electrodos.....	109
Tabla 31: Dimensiones reactor.....	110
Tabla 32: Propiedades residuo.....	112
Tabla 33: Porcentaje másico.....	112
Tabla 34: Masa moleculares.....	112
Tabla 35: Porcentajes molares.....	113
Tabla 36: Calores específicos.....	113
Tabla 37: Viscosidades.....	113
Tabla 38: Largo de línea.....	117
Tabla 39: Cantidad de Fittings.....	117
Tabla 40: Largo equivalente fittings.....	117
Tabla 41: Datos Bernoulli.....	118
Tabla 42: Datos curva de operación.....	118
Tabla 43: Balance de masa decantador.....	124
Tabla 44: Propiedades fluido de entrada intercambiador.....	125
Tabla 45: Propiedades del Vapor.....	125
Tabla 46: Resultados Balance de masa Filtro centrifugo.....	128

Tabla 47: Costo equipos e instalaciones	131
Tabla 48: Costos asociados.....	131
Tabla 49: Costo Capital fijo indirecto.	132
Tabla 50: Costos directos de producción.	132
Tabla 51: Costos de producción indirectos.	133
Tabla 52: Flujo de Caja Proyecto.....	136
Tabla 53: Indicadores de rentabilidad.....	137
Tabla 54: Tabla 11-1 Manual del Ingeniero Químico Perry.....	15
Tabla 55: Tabla 11-6 Manual del Ingeniero Químico Perry.....	17

Índice de Ilustraciones.

Ilustración 1: Buque en muelle.....	4
Ilustración 2: Sentina en el barco.	4
Ilustración 3; Ubicación Oxiquim Terminal Quintero.....	41
Ilustración 4: Acceso Terminal Oxiquim Quintero.	41
Ilustración 5; Muelle Terminal Oxiquim Quintero.	42
Ilustración 6; Estanques Oxiquim Terminal Quintero.	44
Ilustración 7: Residuo de sentina.....	47
Ilustración 8: Imagen líneas del muelle.....	59
Ilustración 9: Foto Estanque 206.	61
Ilustración 10: Diagrama proceso revalorización de Hidrocarburos. (modificado Westfalia.)	63
Ilustración 11: Decantador Westfalia Cocodrilo.....	64
Ilustración 12: Filtro centrifugo Westfalia.....	65
Ilustración 13: Diagrama Reactor electroquímico Piloto.	67
Ilustración 14: Isla de Carga de camiones.	69
Ilustración 15: Layout Planta de Tratamiento y Revalorización	70
Ilustración 16: “Esquema de oxidación de compuestos orgánicos simultanea a la producción electroquímica de oxígeno en ánodos de óxidos metálicos”.....	75
Ilustración 17: Esquema de la oxidación electroquímica de orgánicos en ánodos oxidados formando un alto oxido.....	78
Ilustración 18:Esquema de Circulación electrolito	88

Ilustración 19: Disposición de la celda.	91
Ilustración 20: Celdas electroquímicas.	91
Ilustración 21: Estanque acumulador.	92
Ilustración 22: Bomba centrífuga.....	92
Ilustración 23: Fuente de poder.	93
Ilustración 24: Vista Frontal Reactor.....	110
Ilustración 25: Diagrama de descarga desde Barco a estanque.....	116
Ilustración 26: Decantador Westfalia CD 305.....	122
Ilustración 27: Diagrama decantador y flujos.....	123
Ilustración 28: Filtro centrífugo, OSD 6 Westfalia.	126
Ilustración 29: Diagrama Filtro centrífugo.	127
Ilustración 30: Dagrama reactor electroquímico Semiatch.....	129

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS.

1. Objetivos.

1.1. Objetivo General.

Este trabajo tiene por objetivo diseñar y evaluar técnica y económicamente un proceso para el tratamiento de residuos de sentina, con el fin de separar los componentes contaminantes y extraer los compuestos valiosos posibles de reutilizar y comercializar.

1.2. Objetivos específicos.

- Identificar Técnicas y tecnologías actuales para el tratamiento residuos de sentinas.
- Estudiar el comportamiento de un sistema electroquímico para el tratamiento de las aguas contaminadas derivadas del proceso de separación hidrocarburo-agua de residuos de sentinas.
- Determinar la cinética de reacción del proceso de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos presentes en las aguas contaminadas obtenidas del proceso de separación física.
- Diseñar un reactor electroquímico capaz de disminuir el parámetro DQO hasta concentraciones exigidas por las leyes medio ambientales.
- Realizar una evolución económica con el fin de determinar la rentabilidad del proceso.

CAPÍTULO 2:

ANTECEDENDES GENERALES.

2. Antecedentes.

A través de todo el mundo se utilizan los buques cisterna y de contenedores como medio de transporte. Los buques tienen la ventaja de permitir un transporte económico de las mercancías a través de grandes distancias. El fuerte incremento de la flota de buques de carga va aparejado, no obstante, con una intensificación de la contaminación de los mares con desechos de toda índole. Particularmente grave es el impacto de los vertidos de aceite sobre el entorno marino. Se denominan aceites MARPOL todos los residuos de aceite y mezclas oleosas generados durante el servicio de los buques. En su mayoría se trata de aguas de sentina o de lavado de tanques contaminadas con aceite.



Ilustración 1: Buque en muelle.

La sentina de un buque es la cavidad inferior ubicada sobre la quilla, donde se acumulan aguas de diferentes procedencias, que filtran por los costados, cubierta, túnel de la hélice del buque y donde también confluyen las filtraciones y residuos de lubricantes, combustibles y aguas de lavado de sala de máquinas. Los desechos líquidos provenientes de este sector del buque se conocen como **residuos de sentina**.

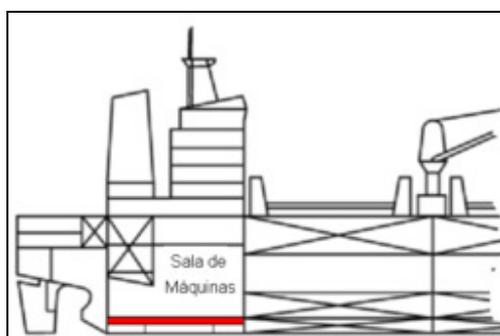


Ilustración 2: Sentina en el barco.

Debido al gran daño producido al medio ambiente marino por la descarga de estos residuos, se han desarrollado numerosos acuerdos y convenciones, los cuales prohíben la descarga de dichos residuos al mar, además de exigir a los puertos y terminales contar con instalaciones o sistemas que permitan a los buques descargar sus residuos de sentina, para posterior tratamiento. Debido al marco jurídico vigente en nuestro país respecto a los residuos de sentinas ha sido necesario implementar sistemas e instalaciones que permitan la descarga de estos residuos a puerto para su posterior tratamiento.

Estos residuos regenerados pueden aprovecharse como combustible, contribuyendo así a proteger los recursos naturales. Para ello hay que separar el agua y los sólidos contenidos en los aceites. De esta forma puede obtenerse un alto valor calorífico.

El residuo puede tratarse con la ayuda de la tecnología de separación mecánica, para eliminar los sólidos y el agua.

En la actualidad el proceso de descarga y disposición final de residuos de sentina consta de las siguientes etapas:

1. Descargar desde buque a camiones o barcasas.

En caso de realizarse la faena de retiro a barcaza posteriormente se debe descargar a camiones en puerto,

2. El residuo es llevado a plantas de tratamiento.
3. En la planta de tratamiento el residuo es procesado para obtener un subproducto con propiedades parecidas a las de fuel oíl número 6 apto para la obtención térmica.
4. Este producto es comercializado generalmente a cementeras, las cuales lo utilizan como fuente de obtención térmica.

Oxiqum S.A, a través de su Terminal Marítimo de Quintero tiene el interés de desarrollar el servicio de retiro de aguas sentinas, aún cuando existen empresas dedicadas al retiro de aguas sentinas en la Bahía de Quintero, entiende la importancia de ofrecer y garantizar un servicio alineado con los intereses propios de sus clientes, pero también con los de la Autoridad Marítima, Servicio de Salud y Ambiente.

Su ubicación geográfica y facilidades logísticas permite el uso de sus instalaciones para el retiro, almacenamiento, manejo, y despacho de residuos de aguas sentinas de naves, que atraquen o fondeen en los terminales portuarios de Quintero, Ventanas, Salinas, Valparaíso y San Antonio.

CAPÍTULO 3: NORMATIVA VIGENTE

3. Normativa nacional vigente sobre contaminación marítima por hidrocarburos.

Nuestra legislación regula adecuadamente la contaminación provocada por el derrame de los residuos de sentinas, siendo la Dirección de Territorio Marítimo el organismo al que le compete regular el cumplimiento de las normas.

Chile se rige por convenios internacionales que imponen restricciones a la contaminación marina, la Ley de Navegación, y los reglamentos que regulan la seguridad en el transporte y controlan la contaminación por hidrocarburos.

3.1. Constitución Política del Estado.

En el capítulo III, artículo 19, Nº 8 de la constitución política del estado se establece: *“El derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación. Es deber del Estado velar para que este derecho no sea afectado y tutelar la preservación de la naturaleza. La ley podrá establecer restricciones específicas al ejercicio de determinados derechos o libertades para proteger el medio ambiente”*¹

3.2. Ley de Bases Generales de medio Ambiente, Ley Nº 19.300.

La Ley Nº 19.300, promulgada el 1º de marzo de 1994, por el Presidente de la República don Patricio Aylwin Azocar y publicada en el Diario Oficial el día 9 de marzo de 1994. Modificada por la ley Nº 20.173. (D.O. 27.03.2007) en uno de sus artículos define que las Autoridades marítimas locales, están facultadas para otorgar permiso ambientales sectoriales, que se relacionan con instalaciones que por su normal accionar podrían introducir al ambiente marino sustancias o elementos susceptibles a contaminar, suponiendo que las instalaciones se encuentran en la jurisdicción de la Autoridad Marítima. Dicha facultad es respaldada por la Ley, la cual reconoce la competencia de la Autoridad Marítima en asuntos medio ambientales al fijar la participación de Gobernadores

¹ capítulo III, artículo 19, Nº 8 de la constitución política del estado

Marítimos en los comités Técnicos que conforman las comisiones regionales de medio ambiente. Lo mencionado queda establecido en el Artículo 81, (párrafo 6):

“Art. 81. Las Comisiones Regionales del Medio Ambiente, incluida la correspondiente a la Región Metropolitana, estarán integradas por el Intendente, quien la presidirá, por los Gobernadores de la región, por los Secretarios Regionales Ministeriales de los Ministerios a que se refiere el artículo 71, por cuatro consejeros regionales elegidos por el respectivo Consejo en una sola votación, y por el Director Regional de la Comisión del Medio Ambiente, quien actuará como secretario.

Habrá además un comité Técnico integrado por el Director Regional del Medio Ambiente, quien lo presidirá y por los Directores Regionales de los servicios públicos que tengan competencia en materia de medio ambiente, incluido el Gobernador Marítimo correspondiente.”²

3.3. Ley de navegación.

La tarea ambiental de la dirección General del territorio Marítimo y de Marina Mercante se basa en el Reglamento General de orden, seguridad y disciplina en las naves y litorales de la república, aprobado mediante decreto supremo N° 1.340, del 14 de junio de 1941, las facultades entonces existentes fueron ampliadas y potenciadas con la publicación del decreto ley N° 2.222, el 21 de mayo de 1978, denominada como Ley de Navegación, y mediante su Reglamento para el Control de la Contaminación Acuática, aprobada por decreto supremos N°1 del 6 de enero de 1992.

El decreto ley N° 2.222, del 21 de Mayo de 1978, que sustituyo a la antigua ley de navegación del 24 de Junio de 1941, dedica su Título IX a la contaminación del medio ambiente acuático, otorgando a la Dirección General del territorio Marítimo y de Marina Mercante la misión de vigilar el cumplimiento de la prohibición de arrojar elementos o sustancias que ocasione daños o perjuicios, facultándola para sancionar su infracción. Mediante el artículo 142 el cual nos indica:

“Art. 142.- Se prohíbe absolutamente arrojar lastre, escombros o basuras y derramar petróleo o sus derivados o residuos, aguas de relaves de minerales u otras materias nocivas o peligrosas, de cualquier especie, que ocasionen daños o perjuicios en las aguas sometidas a la jurisdicción nacional, y en puertos, ríos y lagos.

La Dirección y sus autoridades y organismos dependientes tendrán la misión de cautelar el cumplimiento de esta prohibición y, a este efecto, deberán:

² Artículo 81, párrafo 6, ley 19300.

- 1) Fiscalizar, aplicar y hacer cumplir todas las normas, nacionales e internacionales, presentes o futuras, sobre preservación del medio ambiente marino, y sancionar su contravención, y
- 2) Cumplir las obligaciones y ejercer las atribuciones que en los Convenios citados en el artículo siguiente se asignan a las Autoridades del País Contratante, y promover en el país la adopción de las medidas técnicas que conduzcan a la mejor aplicación de tales Convenios y a la preservación del medio ambiente marino que los inspira.

El reglamento determinará la forma cómo la Dirección, las Autoridades Marítimas y sus organismos dependientes ejercerán las funciones que les asignan éste y el siguiente artículo.

En el mismo reglamento se establecerán las multas y demás sanciones para los casos de contravenciones, aplicables al propietario de la instalación; al propietario, armador u operador de la nave o artefacto naval, o a las personas directamente responsables del derrame o infracción.

La Dirección adquirirá los equipos, elementos, compuestos químicos y demás medios que se requieran para contener o eliminar los daños causados por derrames, así como para la adopción, difusión y promoción de las medidas destinadas a prevenir la contaminación de las aguas sometidas a la jurisdicción nacional.

Sólo la Autoridad Marítima, en conformidad al reglamento, podrá autorizar alguna de las operaciones señaladas en el inciso primero, cuando ellas sean necesarias, debiendo señalar el lugar y la forma de proceder.

Si debido a un siniestro marítimo o a otras causas, se produce la contaminación de las aguas por efecto de derrames de hidrocarburos o de otras sustancias nocivas o peligrosas, la Autoridad Marítima respectiva adoptará las medidas preventivas que estime procedentes para evitar la destrucción de la flora y fauna marítimas, o los daños al litoral de la República.”³

3.4. Decreto Supremo (M). N° 1 del 6 de Enero de 1992, que aprueba el reglamento para el control de la contaminación acuática.

Este reglamento estipula la prohibición absoluta de evacuar materia o energía desde los buques que ocasione o pueda ocasionar daños o perjuicios al medio ambiente acuático, salvo excepciones, bajo consentimiento y control de la Dirección General del territorio Marítimo y de la marina mercante (Directemar) en niveles que la Directemar establezca y autorice al señalar:

³ Artículo 142, título IX Ley de Navegación

“Art.30.- Se prohíbe toda descarga de hidrocarburos o de mezclas oleosas en las aguas sometidas a la jurisdicción nacional, desde naves o artefactos navales, salvo los casos previstos en los artículos siguientes:

Art 32.- Los buques de 400 Toneladas de Registro Grueso o más, los artefactos navales y los buques mencionados en el artículo precedente, sólo podrán efectuar la descarga de las aguas de sentinas de los espacios de máquinas, no contaminados con hidrocarburos transportados como carga, siempre que cumplan con las siguientes condiciones:

- a) Que se encuentren a más de 12 millas marinas de la tierra más próxima.
- b) Que estén navegando en ruta.
- c) Que el contenido de hidrocarburos del efluente sea inferior a 100 partes por millón.
- d) Que tengan en funcionamiento un dispositivo de vigilancia y control de descarga de hidrocarburos (oleómetros), equipo de separación de agua e hidrocarburos, o sistemas de filtración de hidrocarburos, o alguna otra instalación tal como se prescribe en el capítulo 3º del presente título.

Las condiciones del presente artículo no se exigirán cuando dichas aguas, sin dilución, tenga un contenido de hidrocarburos que no exceda de quince partes por millón, y se tenga en funcionamiento un equipo filtrador de hidrocarburos.

Art 33.- Las descargas no podrán contener productos químicos ni ninguna otra sustancia en cantidades o concentraciones susceptibles de contaminar las aguas, ni adición alguna de productos químicos u otras sustancias cuyo fin sea eludir el cumplimiento de las condiciones de descarga especificadas en este capítulo.

Art 34.- Los residuos de hidrocarburos de toda nave o artefacto naval, cuya descarga no pueda efectuarse en conformidad con lo previsto en los artículos precedentes, serán retenidos a bordo y descargados en instalaciones de recepción aptas. En caso que no las hubiere, la Dirección General podrá autorizar su eliminación, por medios que no ocasionen daños o perjuicios o la contaminación de las aguas.

Art 35.- Los buques mencionados en el artículo 31, que transporten asfalto, deberán retener a bordo todos los residuos, aguas de lavado y lastre contaminado y descargado en instalaciones de recepción aptas. En caso que no las hubiere, la Dirección General podrá autorizar su eliminación por medios que no ocasionen daños o la contaminación de las aguas.”⁴

⁴ Reglamento para el control de la contaminación acuática, Directemar.

3.5. Decreto supremo (M) N° 1689, de 14 de Noviembre de 1994 que promulga el protocolo relativo al convenio Internacional para prevenir la Contaminación por los Buques de 1973(MARPOL 73/78)

El Convenio MARPOL, es el documento jurídico internacional encargado de prevenir la contaminación del ambiente marino producto del actuar normal de los buques o debido accidentes marítimos.

Comprende los tratados de 1973 y 1978 junto a un conjunto de protocolos adoptados ulteriormente con la idea de adecuar jurídicamente la nueva realidad en el sector del transporte marítimo, continuamente bajo el patrocinio de la Organización Marítima Internacional (OMI).

La Convención advierte un conjunto de reglas en post de prevenir y minimizar la contaminación de buques conteniendo seis anexos específicos:

- Anexo I: reglas para la prevención de contaminación producida por hidrocarburos.
- Anexo II: reglas para el control de la contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas a granel.
- Anexo III: prevención de contaminación por sustancias peligrosas transportadas por mar.
- Anexo IV: prevención de contaminación por aguas sucias de buques.
- Anexo V: prevención de contaminación por desechos de buques
- Anexo VI: prevención de contaminación atmosférica producida por buques.

Este convenio entro en vigor en Chile el 4 de Mayo de 1995, promulgado en el D.S. N°1689 del Ministerio de Exterior. No obstante lo expresado por Directemar, el Gobierno de Chile no acepta el Anexo Facultativo V del Convenio, de conformidad con lo dispuesto en el N°1 del artículo 14 del mencionado Convenio, en que se declara, que los Estados podrán aceptar o no los anexos II, IV y V, denominados anexos facultativos.

Anexo I Regla 9"Control de las descargas de hidrocarburos":

Mediante esta regla queda prohibida toda descarga de hidrocarburos o mezclas oleosas en el mar desde buques, salvo cuando se cumplan todas las condiciones siguientes:

"1) Buques Petroleros:

- a. Que el petróleo no se encuentre dentro de una zona especial.

- b. Que el petróleo se encuentre a más de 50 millas marinas de la tierra más próxima.
- c. Que el petrolero este en ruta.
- d. Que el régimen instantáneo de descarga de hidrocarburos no exceda los 60 litros por milla marina.
- e. Que la cantidad total de hidrocarburos descargados en el mar no exceda, en el caso de petroleros existentes, 1/15000 del cargamento total del que forman parte los residuos.
- f. Que le petrolero tenga en funcionamiento un sistema de vigilancia y control de descargas de hidrocarburos y disponga de un tanque de decantación como se describe en la regla 15 del presente anexo;

En este punto se ven involucrados los residuos de sentina de todos los buques y para el caso particular de los petroleros, a aquellos procedentes de la sala de bombas siempre y cuando se presuma que estén contaminados con hidrocarburos.

“2) Buques no petroleros:

- a. Que el buque no se encuentre en una zona especial.
- b. Que el buque se encuentre a más de 12 millas marinas de la tierra más próxima.
- c. Que el buque este en ruta.
- d. Que el contenido de hidrocarburos del efluente sea inferior a 100 partes por millón.
- e. Que el buque tenga en funcionamiento un sistema de vigilancia y control de descargas de hidrocarburos, equipo separador de agua e hidrocarburos, un equipo filtrador de hidrocarburos o alguna otra instalación como se prescribe en la regla 16 del presente anexo.”⁵

Se dispone además que las descargas al mar que no se pueden realizar en conformidad a lo que plantea esta regla deben ser retenidas a bordo para ser descargadas posteriormente en instalaciones de recepción. Se especifica que las salvedades respecto a las descargas no se refieran a productos químicos u otras sustancias que puedan contaminar el ambiente marino.

Además se considera que los buques de arqueo bruto menor de 400 Toneladas que no sean petroleros mientras se encuentren fuera de la zona especial, le corresponde a la administración cuidar de que estén equipados, dentro de lo practicable y razonable, con instalaciones que garanticen la retención a bordo de los residuos de hidrocarburos y su descarga en instalaciones de recepción o en el mar de acuerdo con las prescripciones que establece esta regla.

⁵ Marpol.

3.6. Anexo I Regla 10 "Métodos para prevenir la contaminación por hidrocarburos de buques que operan en zonas especiales":

Esta regla define las zonas especiales, la que corresponde a nuestro interés es la Antártica, la cual queda limitada como la extensión de mar ubicada al sur de los 60º de latitud Sur, además esclarece que en las zonas especiales queda estrictamente prohibida toda descarga a la mar de hidrocarburos o mezclas oleosas desde cualquier tipo de buque.

La mencionada regla no se aplicará a las descargas de residuos de sentina tratada, proveniente de los espacios de máquinas. Siempre que se cumplan las condiciones siguientes:

- I. "que el agua de sentina no provenga de sentinas de cámara de bombas de carga;
- II. que el agua de sentina no esté mezclada con residuos de carga de hidrocarburos;
- III. que el buque esté en ruta;
- IV. que el contenido de hidrocarburos del efluente, sin dilución, no exceda de 15 partes por un millón;
- V. que el buque tenga en funcionamiento un equipo filtrador de hidrocarburos que cumpla con lo dispuesto en la Regla 16) 5) del presente Anexo; y
- VI. que el sistema de filtración este equipado con un dispositivo de detención que garantice que la descarga se detenga automáticamente cuando el contenido de hidrocarburos del efluente exceda de 15 partes por millón. "⁶

Queda establecido el compromiso de los Gobiernos del Convenio, respecto de que tan pronto como sea factible, se contarán con las instalaciones de recepción de todos los fangos, lastres contaminados, aguas de lavado de tanques y otros residuos, mezclas oleosas procedentes de los buques en tránsito a la zona Especial. Esto queda definido en el siguiente párrafo:

"8) No obstante lo dispuesto en el párrafo 7) de la presente regla, en la zona del Antártico se aplicaran las siguientes normas:

- a. Los gobiernos de las partes del convenio cuyos puertos sean utilizados por buques en viajes de ida y vuelta a la zona del Antártico se comprometen a garantizar que, tan pronto como sea posible, se provean instalaciones adecuadas para la recepción de todos los fangos, lastres contaminados, aguas de lavado de tanques otros residuos, mezclas oleosas procedentes de todos los buques, sin causar demoras innecesarias y de acuerdo con las necesidades de los buques que utilicen.

⁶ Marpol.

b. Los gobiernos de las Partes en el convenio comprobarán que todos los buques que tengan derecho a enarbolar su pabellón, antes de entrar en la zona del Antártico, están dotados de uno o varios tanques con capacidad suficiente para retener a bordo todos los fangos, lastres contaminados, aguas de lavado de tanques, otros residuos, mezclas oleosas mientras operen en la zona y han concertado acuerdo para descargar dichos residuos oleosos en una instalación de recepción después de salir de la zona”⁷

3.7. Anexo I Regla 12”Control de las descargas de hidrocarburos”:

“2) Las instalaciones y servicios de recepción que se prescriben en el párrafo 1) de esta regla habrán de proveerse en:

- a) Todos los puertos y terminales en los que se efectúe la carga de crudos de petróleo a bordo de los petroleros cuando estos últimos acaben de realizar, inmediatamente antes de rendir viaje, una travesía en lastre que no pase de 72 horas o de 1200 millas marinas;
- c) Todos los puertos que tengan astilleros de reparación o servicios de limpieza de tanques;
- e) Todos los puertos en los que concierne a agua de sentina contaminada y otros residuos que no sea posible descargar de conformidad con la regla 9 de este anexo; y
- f) Todos los puertos utilizados para tomar cargamentos a granel en lo que concierne a aquellos residuos de hidrocarburos de los buques de carga combinados que no se a posible descargar de conformidad con la regla 9 de este anexo.”⁷

Esta regla establece el compromiso de los Gobiernos firmantes del convenio para garantizar que en los terminales de carga de hidrocarburos, puertos de reparación y demás puertos, en los cuales los buques tengan que descargar residuos de hidrocarburos, se instalen servicios e instalaciones para la recepción de los residuos y mezclas oleosas que generan a bordo de dichas naves. Estas instalaciones y servicios de recepción, deberán estar implementados y en funcionamiento a más tardar de un año después de la fecha de entrada en vigor de este convenio.

⁷ Marpol.

3.8. Anexo I Regla 20 "Libro de registros de hidrocarburos":

Establece la imposición de que todo buque petrolero de arqueo bruto mayor o igual a 150 Toneladas y no petrolero de arqueo bruto mayor o igual a 400 Toneladas, de llevar a bordo un libro de Registros de Hidrocarburos parte I, el cual está referido específicamente a las operaciones en los espacios de máquinas del buque.

Para los buques Petroleros antes descritos, esta regla exige también contara con un Libro de Registros de Hidrocarburos II, el cual dice con las operaciones de carga del buque de petróleo.

Esta regla establece además que en los citados libros de registro deberán quedar anotadas las operaciones y movimientos de carga de hidrocarburos en su totalidad, sean accidentales o extraordinarias, cuando se trate de buques petroleros. Corresponderá además registrar aquellos movimientos de hidrocarburos o mezclas oleosas en los espacios de máquinas, cuando se trate de buques no petroleros a quienes les se aplicable MARPOL 73/78.

La forma de utilización de dichos libros de registros queda definida en parte 2) letras a y B de esta regla.

" 2) En el Libro Registro de Hidrocarburos se harán los asientos oportunos, tanque por tanque si procede, cada vez que se realicen a bordo las siguientes operaciones:

a) respecto de las operaciones en los espacios de máquinas (todos los buques):

- i) lastrado o limpieza de los tanques de combustible líquido;
- ii) descarga de lastre contaminado o de aguas de limpieza de los tanques mencionados en el inciso i) del presente apartado;
- iii) eliminación de residuos de hidrocarburos (fangos);
- iv) descarga en el mar u otro método de eliminación de aguas de sentina acumuladas en los espacios de máquinas.

b) respecto de las operaciones de carga y lastrado (petroleros):

- i) embarque de cargamento de hidrocarburos;
- ii) trasvase de cargamento de hidrocarburos a bordo durante la travesía;
- iii) desembarque de cargamento de hidrocarburos;
- iv) lastrado de los tanques de carga y de los tanques dedicados a lastre limpio;
- v) limpieza de los tanques de carga incluido el lavado con crudos;
- vi) descarga de lastre, salvo el de los tanques de lastre separado;
- vii) descarga de agua de los tanques de decantación;

- viii) cierre, según proceda, de todas las válvulas u otros dispositivos análogos después de las operaciones de descarga de los tanques de decantación;
- ix) cierre de las válvulas necesarias para aislar los tanques dedicados a lastre limpio de las tuberías de carga y de agotamiento después de las operaciones de descarga de los tanques de decantación;
- x) eliminación de residuos.”⁸

Los gobiernos de los estados pertenecientes al convenio, están facultados para inspeccionar los libros de registros, solicitar al Capitán copias de estos documentos, cuando sea necesario o sean requeridas para alguna investigación relacionada con la nave, las copias deberán ser autenticadas por el capitán de la nave.

3.9. Decreto Supremo N° 101, D.O 16.07.2003. (CLC 92)

El CLC 92 establece que con carácter exclusivo responde el propietario registral del buque tanque, excluyendo la responsabilidad de cualquier otra persona, tales como arrendatarios, fletadores, managers, prácticos o tripulación. Se intenta canalizar la responsabilidad por esta clase de daños, única y exclusivamente, sobre el propietario registrado, fácil de identificar.

Dicho propietario está obligado a tener contratado un seguro o garantía financiera que le cubra, como mínimo, la responsabilidad establecida en el CLC 92, seguro que se exige como requisito para el despacho del buque y que usualmente proveen los Clubes de P&I. Los perjudicados tienen acción directa contra el asegurador o Club para exigirle la responsabilidad inicialmente a cargo del propietario.

3.10. Conclusiones.

En este capítulo se conoció la normativa vigente respecto a la descarga de mezclas oleosas en nuestro país, además de los organismos encargados de fiscalizar y velar por el cumplimiento de estas normas.

Se pudo constatar que la legislación marítima Chilena, se apoya fuertemente en el convenio Marpol 73/78, quien dedica su anexo I, a las reglas de prevención de contaminación marítima por hidrocarburos.

⁸ Marpol.

CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE MERCADO.

4. Estudio de Mercado Residuos de sentina.

4.1. Introducción.

El siguiente estudio de mercado ayudará a conocer la cantidad de consumidores que solicitan el servicio de retiros de residuos de sentina dentro de la V región en el periodo de un año y que precio están dispuestos a pagar por dicho servicio. Además de conocer las características y especificaciones del servicio en relación a los requerimientos del cliente.

Asimismo dirá qué tipo de clientes son los interesados en el servicio, lo que permitirá cuantificar la producción del servicio, y la información acerca del precio apropiado para insertar este servicio en el mercado. Ayudará a definir el tamaño adecuado del negocio por instalar, con las provisiones correspondientes para las ampliaciones posteriores de ser necesario.

Para comenzar el estudio de mercado es importante conocer los distintos protagonistas de este negocio, encontrándonos con:

1. Generadores.
2. Transportadores.
3. Destinatario Final.

Los generadores corresponden a la demanda, los transportadores y destinatarios a la oferta actual, por ende la competencia.

4.2. Generación de residuos de sentinas.

Es importante para el estudio de mercado conocer la cantidad de barcos que recalán anualmente puertos de la V región, y el número de faenas de descarga de residuos de sentinas realizadas en cada puerto a fin de poder estimar la cantidad de residuos de sentinas generados por los distintos puertos en el periodo de un año.

El gráfico 1 muestra la cantidad de naves recaladas en las costas de la V región durante el año 2006.

Se considero Valparaíso, San Antonio y Quintero, debido a que durante el año 2006 en estos puertos recalcaron 1675, 1224 y 1111 naves nacionales y extranjeras respectivamente, según información entregada por la Directemar. (Anexo A, página 1)

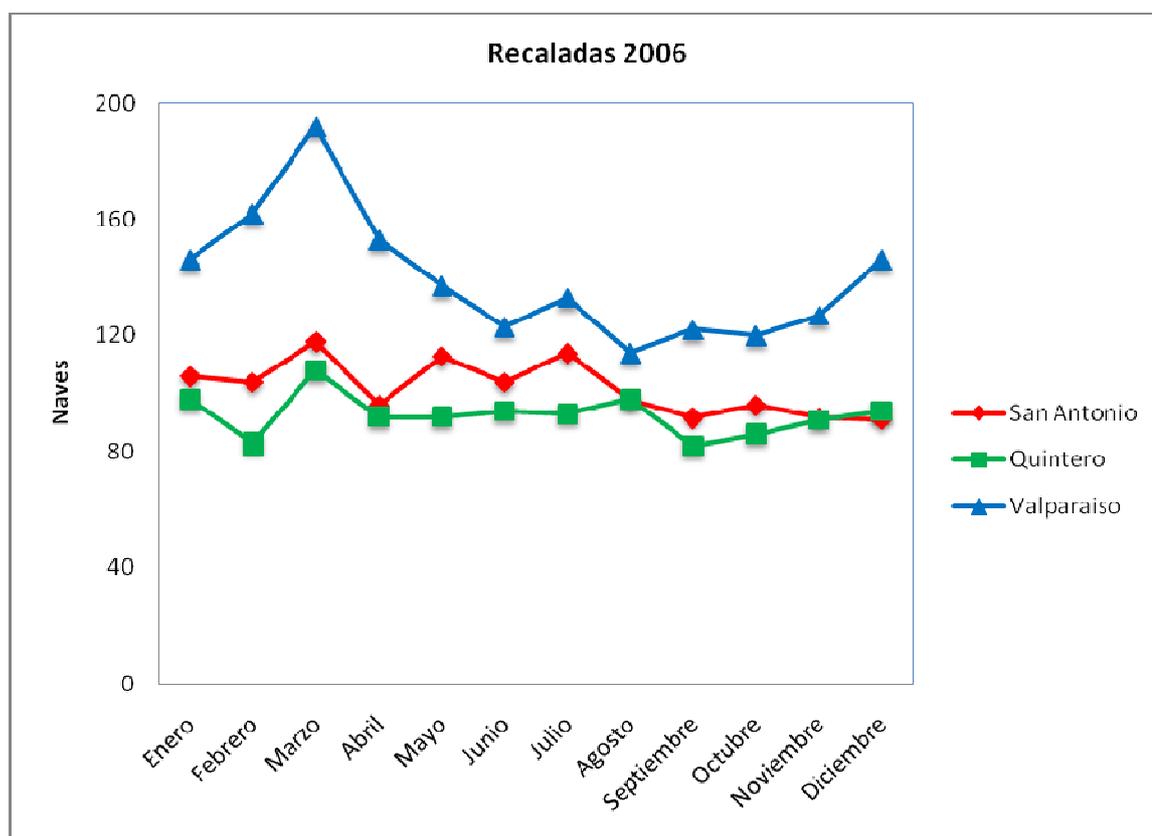


Gráfico 1: Recalada V región.

Podemos observar que no existe una tendencia clara que relacione las tres bahías, no obstante durante el mes de marzo se registro la mayor cantidad de recaladas. Por otra parte, Valparaíso registra la mayor cantidad de recaladas en todos los meses durante el periodo 2006 respecto a San Antonio y Quintero.

4.2.1. Recalada y Retiro de sentinas Puerto de Valparaíso.

En el periodo Marzo- Diciembre 2006 hubo 1367 recaladas en el puerto de Valparaíso, tanto de naves nacionales como extranjeras, realizándose 87 faenas de descarga de residuos de sentinas, descargándose un total de 1750 toneladas de sentinas como indica el Gráfico 2. (Anexo A -página 2)

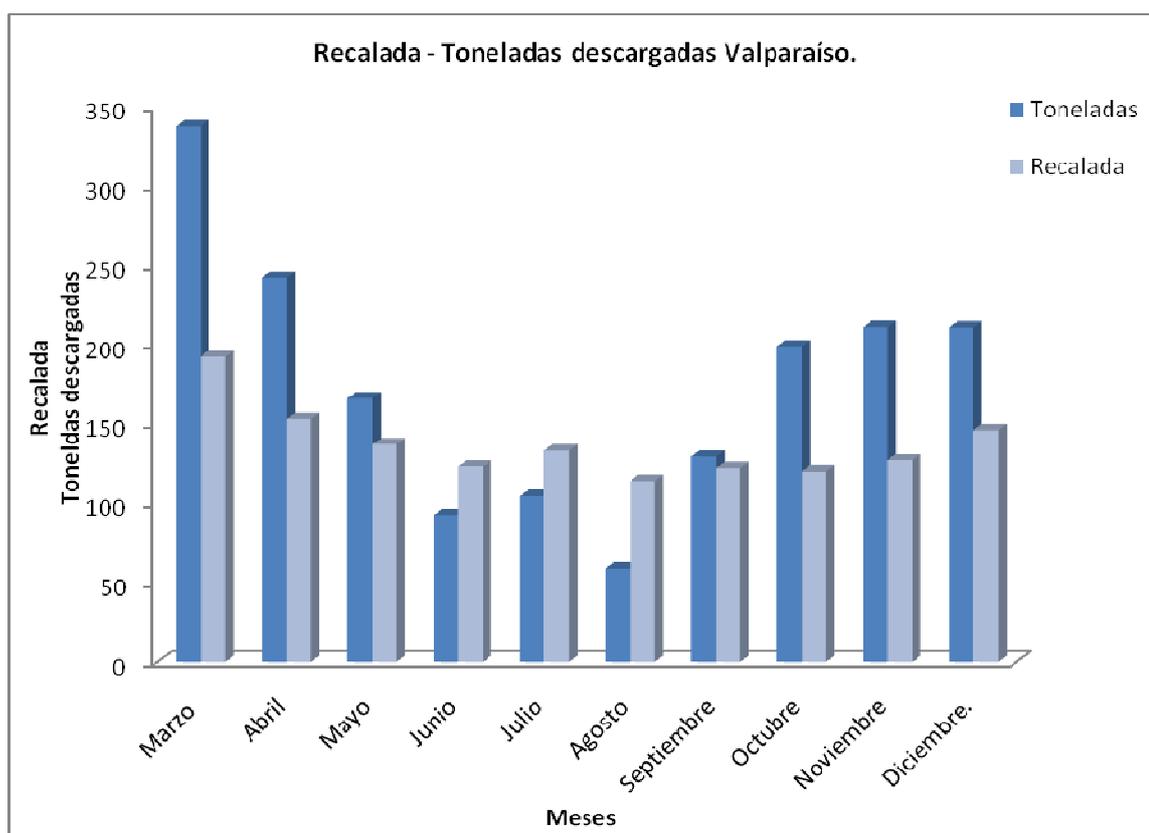


Gráfico 2: Recalada y toneladas descargas de sentinas puerto Valparaíso Marzo-Diciembre 2006.

El porcentaje de faenas efectuadas en Valparaíso en relación a la cantidad de naves recaladas corresponde a un 6% y el número de toneladas descargadas por mes aumenta en relación directa con la cantidad de naves recaladas. El promedio de toneladas de cada faena de retiro de sentinas es de 20 toneladas.

Se estima en base a la cantidad de naves recaladas (1337) y las toneladas de residuos de sentinas retiradas (1750) que por cada nave recalada en Valparaíso se descarga 1.3 toneladas de sentinas.

4.2.2. Recalada y Retiro de sentinas Puerto de San Antonio.

Durante el año 2006 recalaron en el puerto de San Antonio 1224 naves tanto nacionales como extranjeras, y se realizaron 59 faenas de descarga de sentinas, descargándose un total de 1444,3 toneladas de residuos de sentinas como se puede observar en el gráfico 3. (Anexo A- página 3)

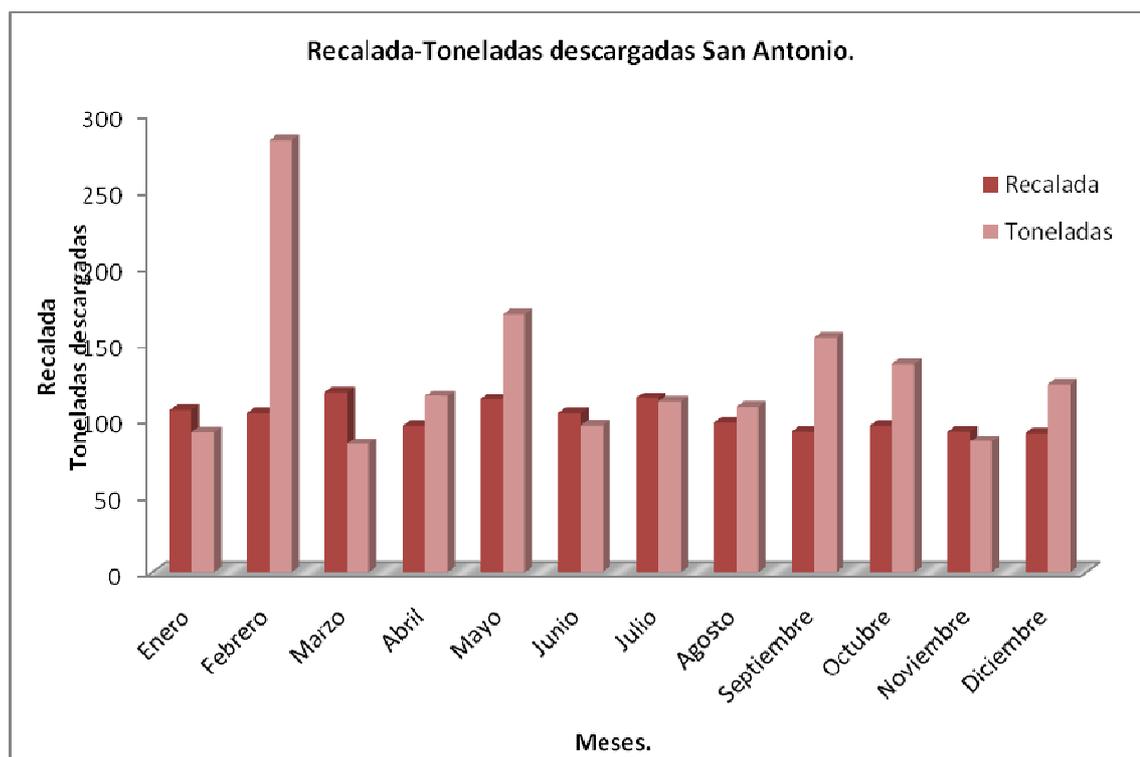


Gráfico 3: Recalada y toneladas descargas de sentinas San Antonio año 2006.

En el puerto de San Antonio el porcentaje faenas de retiro de sentinas en relación a naves recaladas durante el año 2006 fue de un 5%, con un promedio de toneladas descargadas por faena de 25 toneladas.

Se estima que por cada nave recalada se descarga 1.3 toneladas de sentina. Relación que se mantiene en Valparaíso como en San Antonio.

4.2.3. Recalada- Retiro de sentinas Puerto de Quintero.

De acuerdo a la información aportada por Capitanía puerto, desde Enero a Octubre del año 2007 se registraron 11 faenas de retiro de sentinas, descargándose 163 toneladas de residuos de sentina.

En el Gráfico 4 se muestra la cantidad de faenas realizadas y la cantidad de naves recaladas en Quintero según la información de capitanía. (Anexo A- página 3)

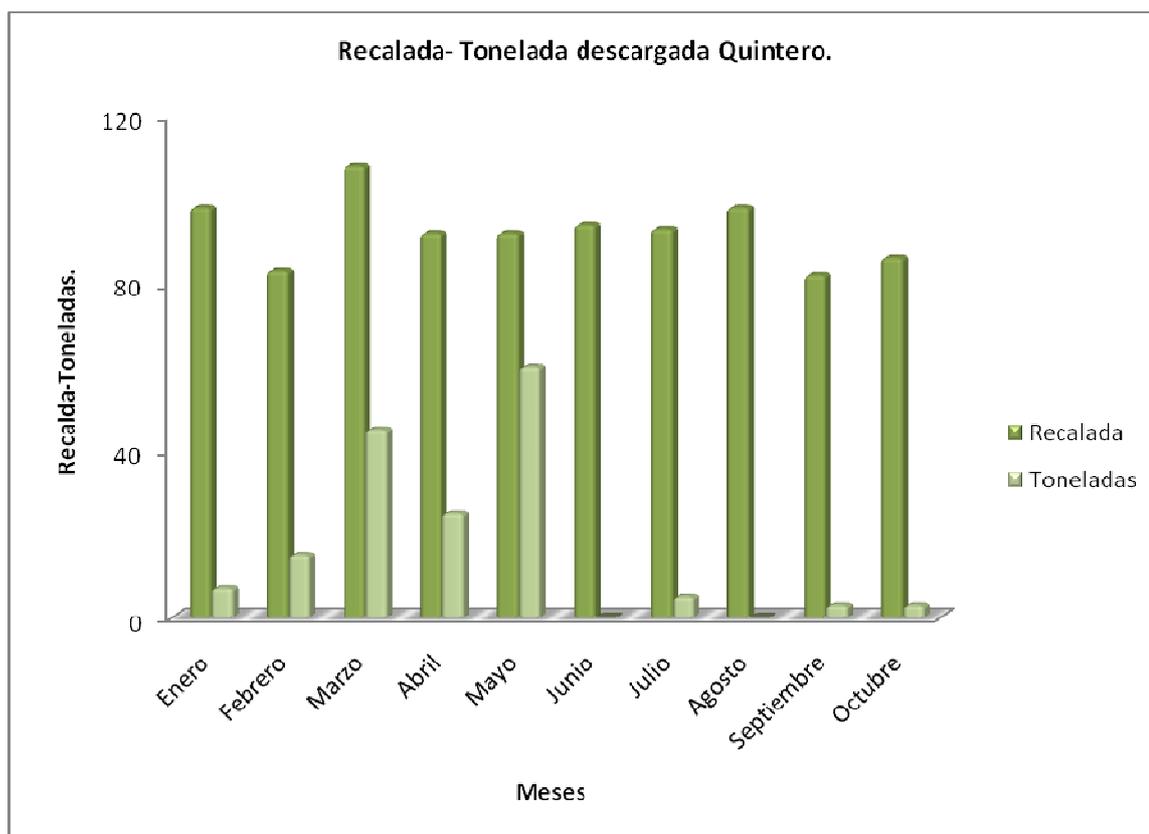


Gráfico 4: Recalada y toneladas descargas de sentinas Quintero año 2007.

En base a la información entregada por capitanía, se calcula que el 1% de los barcos que recalán en la Bahía de Quintero, realiza faenas de descarga de residuos de sentina. Con un promedio de 15 toneladas por descarga.

4.2.3.1. Estimación descarga de residuos de sentina año 2006, en base a los antecedentes entregados por capitanía.

Sabiendo que en el año 2006 recalaron en la bahía de Quintero 1111 naves, y en base a los datos aportados por capitanía durante el periodo Enero- Octubre 2007 se estimó la cantidad de residuo de sentina descargada durante el año 2006, correspondiendo a 293 toneladas, con un promedio de 15 toneladas por descarga y una relación nave recalada, tonelada de residuos descargados de 0,27 ton (Anexo A- página 3). Según se puede observar en el Gráfico 5.

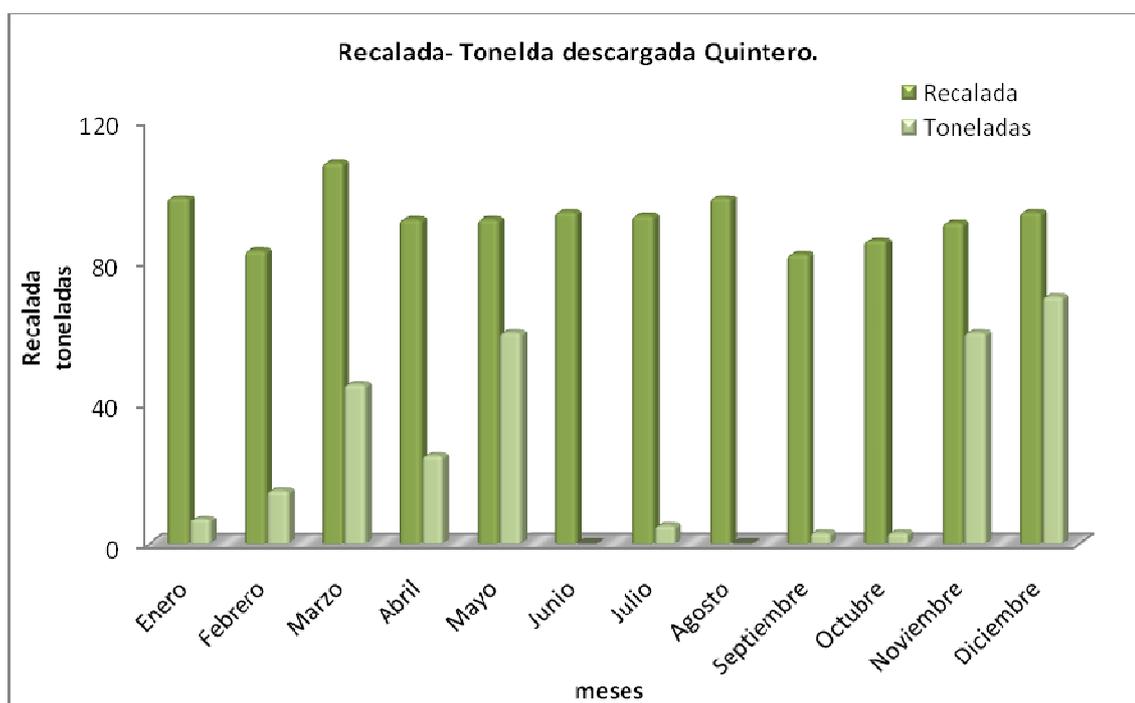


Gráfico 5: Recalada y faena de descarga de sentinas Quintero año 2006.

4.2.3.2. Estimación descarga de residuos de sentina año 2006, en base al comportamiento de los puertos de Valparaíso y San Antonio.

En base a los porcentajes calculados en Valparaíso y San Antonio durante el año 2006 es posible realizar una estimación acerca de las cantidades descargadas durante este periodo de tiempo en Quintero.

Para esta estimación se considero que por cada nave recalada se descargan 1.3 toneladas de residuos de sentina, además se conoce que durante el año 2006 recalaron 1111 naves en la bahía de Quintero, en base a esto se estimo una cantidad de 1444, 3 toneladas de sentinas durante el 2006.

Además de poder estimar las cantidades anuales de residuos de sentinas descargados durante el año 2006, es posible en base al análisis mensual observado en el puerto de San Antonio estimar las cantidades descargadas mensualmente en Quintero, debido a que ambos puertos manifiestan un comportamiento similar en cuanto a recaladas. (Anexo A -página 4.)

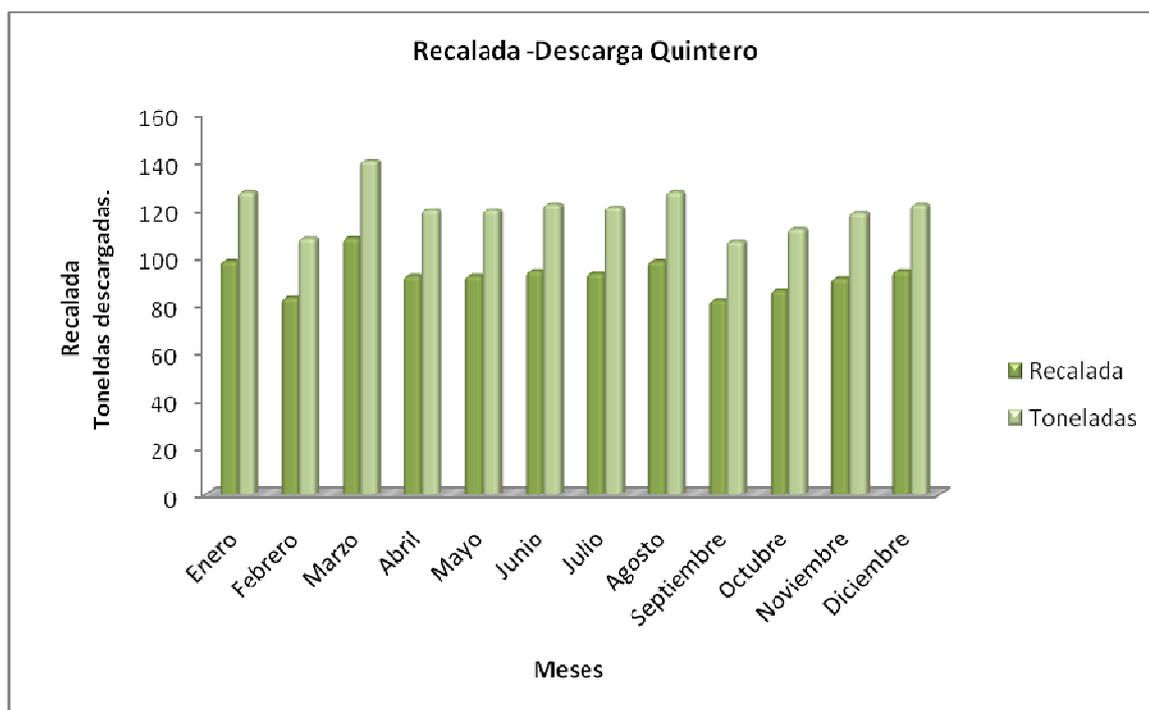


Gráfico 6: Estimación Faenas de descarga de sentinas.

4.3. Generadores de residuos de sentina.

Los generadores de residuos de sentinas son barcos nacionales e internacionales que recalán en los puertos y terminales de la V región, debido a que estos barcos son representados por las agencias navieras, existe 2 formas de solicitar la descarga de residuos de sentina.

- **Directa:**

Consiste en que por requerimiento propio de la nave, el armador o capitán se contacta en forma personal con aquella empresa que seleccione para realizar la descarga de residuos de sentinas.

Este método es poco común ya que generalmente derivan toda la tramitación en las agencias navieras que contratan.

- **Indirecta:**

El capitán o armador solicita la descarga de residuos de sentinas a la agencia naviera, la cual contratará su vez los servicios de una empresa a su elección, para realizar la faena de retiro de sentinas.

El método más utilizado en la actualidad es el método indirecto, por esta razón es de suma importancia tener conocimiento de las agencias navieras que solicitan este tipo de servicio, ya que serán los principales clientes.

4.3.1. Agencias navieras generadoras de Valparaíso.

En Valparaíso las siguientes agencias navieras solicitan descarga de sentinas.

1. Agunsa.
2. A.J. Broom .
3. Capitanía Puerto.
4. Carle.
5. Ian Taylor SA.
6. Inchcape Shipping Services B.V.
7. N y K Sudamericana.
8. SAAM S.A.
9. Seasafe.
10. Sociber.
11. Ultramar Agencias Marítimas Ltda.
12. Land Marine.
13. Humbolt.
14. Empreemar.
15. B y M.

En el Gráfico 7 podemos observar la cantidad de sentinas descargadas, por las distintas agencias de naves, en el periodo que comprende desde Marzo a Diciembre 2006, además del número de toneladas descargadas por cada agencia naviera.

Es importante destacar que las agencias de nave del puerto de Valparaíso solicitan descargas de residuos de sentinas a diferentes empresas, lo que nos indica que no existe ningún tipo de convenio de exclusividad entre generadores y trasportadores.

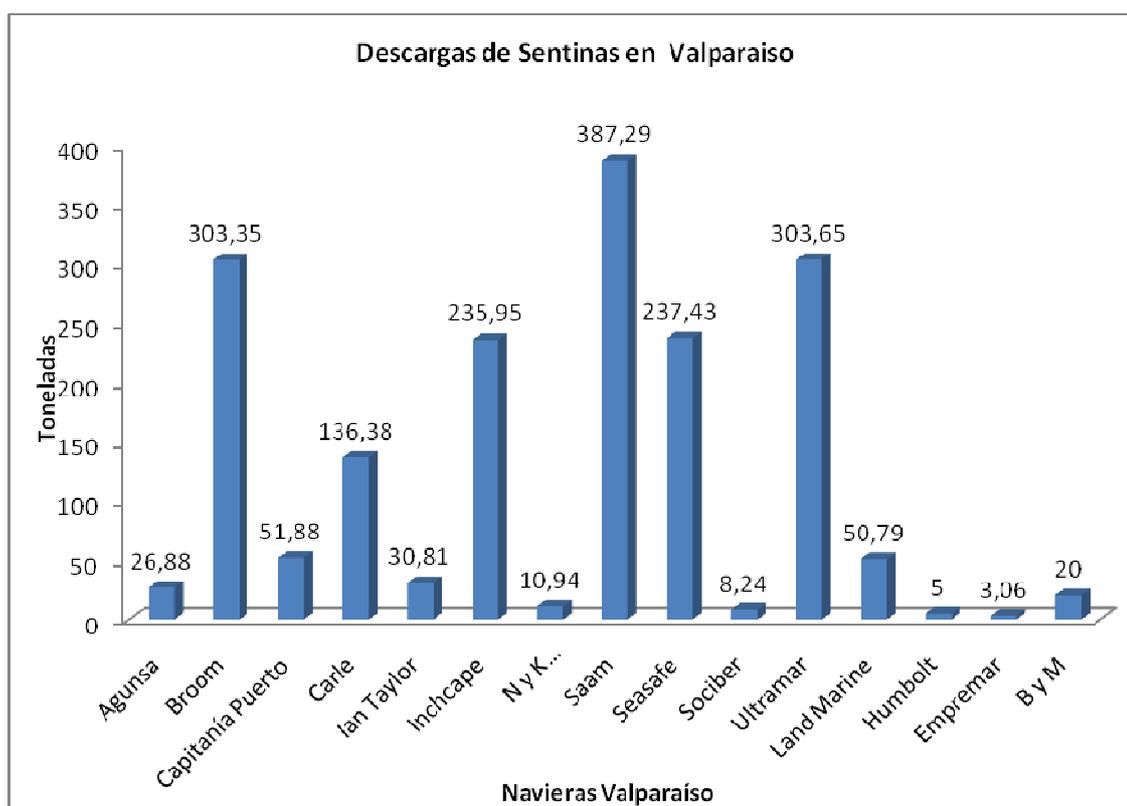


Gráfico 7: Toneladas descargas Valparaíso.

Podemos observar en el Gráfico 7, que las agencias navieras Saam, Ultramar, Broom, Seasafe, Inchcape y Carle descargan la mayor cantidad de toneladas, representando un 89% de la descarga total en el periodo de Marzo a Diciembre del 2006.

Las empresas que realizaron la mayor cantidad de transporte de sentinas a las 6 agencias navieras con mayor descarga fueron: Interservice, Ilica, Crowan. (Anexo A-página 4)

4.3.2. Agencias navieras generadoras de San Antonio.

Las siguientes agencias navieras contratan servicio de retiro de sentina en el puerto de San Antonio:

1. Agental Ltd.
2. Agunsa.
3. B y M Marítima Ltd.
4. Ian Taylor SA.

5. Maersk Chile.
6. N y K Sudamericana.
7. Nachipa.
8. SAAM S.A.
9. Somarco.
10. Southern.
11. Ultramar Agencias Marítimas Ltda.

El Gráfico 8 indica la cantidad de toneladas de sentinas descargadas por cada agencia de nave en el puerto de San Antonio en el periodo de Enero- Diciembre del 2006. (Anexo A- página 5)

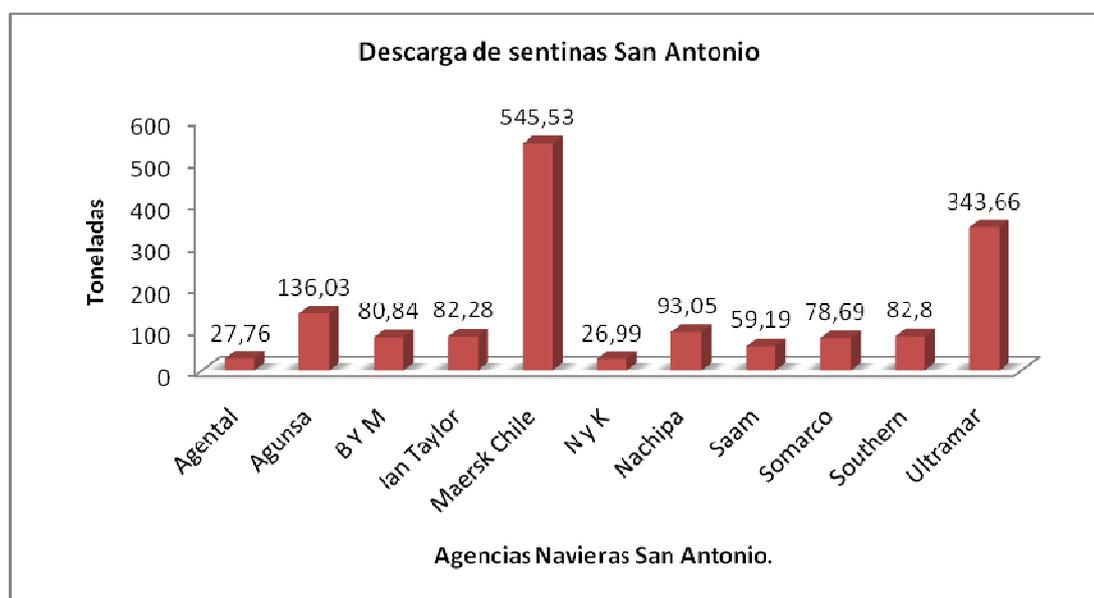


Gráfico 8: Toneladas descargadas San Antonio.

En el Gráfico podemos observar que Ultramar y Maersk Chile, son las agencias navieras que descargaron la mayor cantidad de toneladas en el año 2006, correspondiendo a un 57% de la cantidad total descargada en San Antonio.

Durante el año 2006 Ultramar y Maersk descargaron todas sus sentinas a Ilica Sludge Removal Service. Lo que podría indicar algún contrato de exclusividad entre las agencias navieras e Ilica (en relación solo a San Antonio).

Cerca de 650 toneladas de residuos de sentina fueron retiradas por solicitud de la agencia naviera Ultramar en el año 2006, lo cual la sitúa como la agencia con mayor cantidad de descargas de residuos de sentina en la V región.

4.3.3. Agencias navieras generadoras de Quintero.

Las siguientes agencias navieras prestan sus servicios en Capitanía Quintero.

1. Inchcape Shipping Services B.V.
2. Ultramar Agencias Marítimas Ltda.
3. Ian Taylor S.A.
4. A.J. Broom S.A.C.
5. SAAM S.A.
6. Marítima Valparaíso Chile S.A.
7. Ag. de Naves Puerto Ventanas.
8. Ag. de Naves PMC.
9. Marítima Aconcagua S.A.
10. Angel S.A.
11. Agental Ltda.
12. B y M Marítima Ltda.
13. Pasca Agencia de Naves S.A.
14. Agencias Universales S.A.
15. Coastal Chile Agencia de Naves Ltda.

En rigor no se conoce la cantidad de faenas de descarga, ni las toneladas descargadas por agencia naviera, pero en base al comportamiento observado en San Antonio y Valparaíso se estimó la cantidad aproximada de descarga por agencia.

El Gráfico 9 nos muestra los porcentajes estimados de residuos de sentinas descargadas por las agencias navieras de Quintero. (Anexo A-página 5)

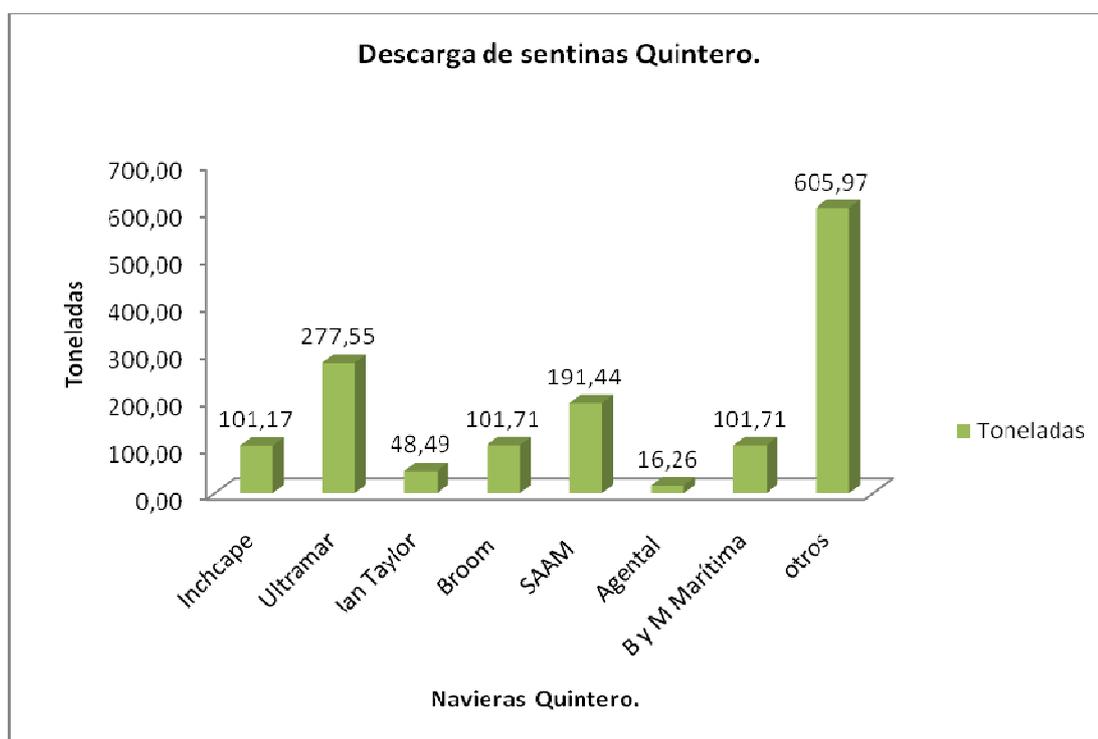


Gráfico 9: Toneladas descargadas Quintero.

En el Gráfico 9 podemos observar que las agencias Ultramar, Saam, además de B y M, registran la mayor cantidad de residuos de sentinas, este escenario es muy favorable debido a que estas tres agencias trabajan con Oxiquim.

Es importante destacar que el muelle Asimar realizó un contrato de exclusividad con el transportista GTA, por esta razón los residuos de sentina generados desde cualquier nave, independiente de la agencia naviera, serán retirados por GTA.

4.3.4. Conclusiones Generadores.

- En el año 2006 recalaron en Valparaíso y San Antonio 2591 naves nacionales y extranjeras, y se estimó una descarga de sentina de 1,3 toneladas por nave recalada.
- Si bien el comportamiento de los puertos de la V región no obedece ningún patrón se observó un aumento durante el mes de Marzo, este aumento es atribuido a la temporada de la fruta y de cruceros.

- En Valparaíso un 6% de las naves recaladas realizo descargas de sentinas con un promedio de 20 toneladas por faena de descarga, en San Antonio en cambio, el porcentaje fue de un 5% con un promedio de 25 toneladas por descarga.
- En Quintero el porcentaje de naves que realizan descargas de sentina respecto a las naves recaladas corresponde a el 1%, y la relación toneladas de sentina descargada nave recalada es de 0,27 ton.
- En Valparaíso las agencias navieras contratan los servicios de distintos transportistas por lo que no existiría contrato de exclusividad entre transportistas y generadores.
- En San Antonio en cambio la situación es distinta, Ultramar y Maersk solicitaron todas sus descargas al transportista Ilica, lo que podría dar luces de algún contrato de exclusividad.

4.4. Transportadores de residuos de sentina.

Las empresas transportadoras de residuos de sentinas son aquellas que contratadas por las agencias navieras o por la capitanía realizan la descarga de residuos de sentina y transportan estos residuos hasta las plantas de tratamiento (destinatario final).

Para realizar el transporte de residuos de sentina se necesita contar con una resolución del territorio marítimo y mercante que autorice el retiro de mezclas oleosas en la jurisdicción correspondiente.

La descarga de sentina se puede realizar por medio de camiones aljibes, barcazas o viaductos, estos últimos existen preferentemente en los terminales químicos o petroleros, como es el caso de Terminal Oxiquim Quintero.

4.4.1. Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de Valparaíso.

Las siguientes empresas cuentan con la resolución de la Directemar que autoriza el retiro de mezclas oleosas en la jurisdicción local de Valparaíso.

1. Ilica Sludge Removal Service.
2. Sociedad Integral Maritime Service Limitada.
3. Empresa Interservice Marítimas y Ecológicos S.A.

4. Hidronor.
5. Servicios Navales e Industriales Senavin.
6. Balbontín y Sanhueza y compañía Ltda.
7. Crowan Ltda.
8. Empresa Sociedad Patagonia Servicios SA.
9. Gta servicios Ltda.
10. Sociedad comercial Interfish Limitada.
11. Sermapi Marine Supply Service.⁹

En el Gráfico 10 podemos apreciar la cantidad de toneladas descargadas por cada una de las empresas transportistas en el puerto de Valparaíso (Anexo A- página 6).

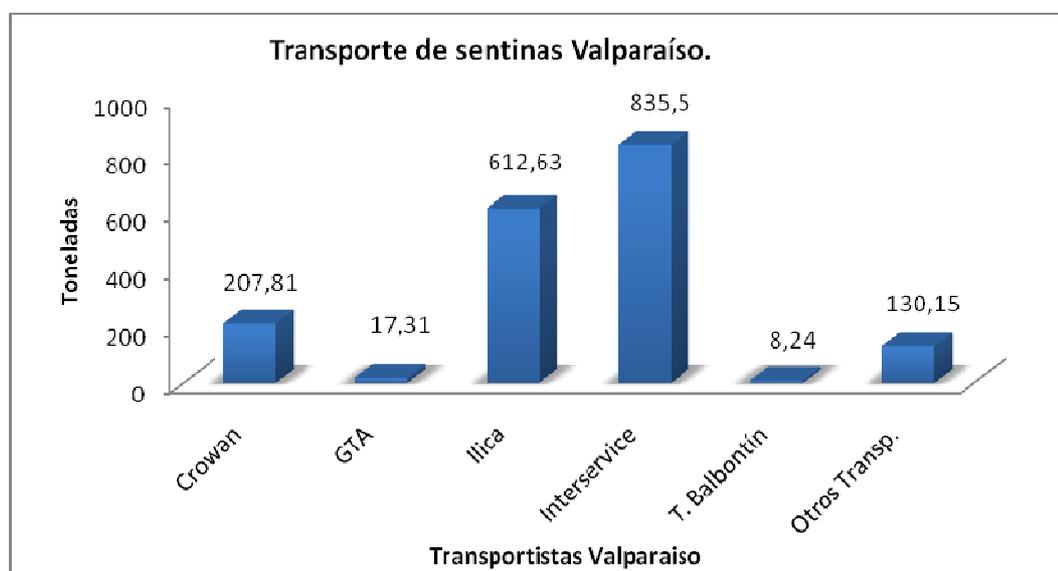


Gráfico 10: Transporte de sentinas Valparaíso.¹⁰

La empresa que descargó la mayor cantidad de toneladas en Valparaíso fue Interservice, seguida por Ilica y Crowan, sumando entre las tres un porcentaje de 93% de las descargas totales, estas empresas prestan sus servicios a las agencias navieras más importantes de la V región.

⁹Fuente: Directemar.

¹⁰ Fuente: Empresa portuaria de Valparaíso.

4.4.2. Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de San Antonio.

Las siguientes empresas cuentan con la resolución de la dirección marítimo mercante que autoriza el retiro de mezclas oleosas en la jurisdicción local de San Antonio.

1. Ilica Sludge Removal Service.
2. Sociedad Integral Maritime Service Limitada.
3. Empresa Interservice Marítimas y Ecológicos S.A.
4. Hidronor.
5. Servicios Navales e Industriales Senavin.
6. Balbontín y Sanhueza y compañía Ltda.
7. Crowan Ltda.
8. Gta servicios Ltda.
9. Empresa Sociedad Patagonia Servicios SA.
10. Sociedad comercial Interfish Limitada.
11. Transportes Pizarro.
12. Transportes Lonquén.¹¹

En el Gráfico 11 podemos analizar las cantidades de residuos de sentinas transportadas en San Antonio en el año 2006 (Anexo A- página 6).

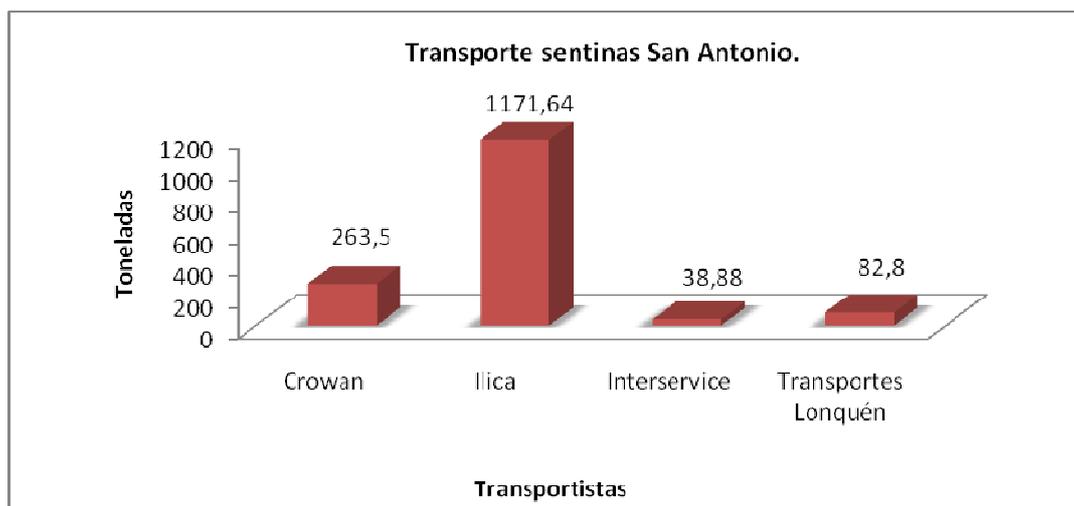


Gráfico 11: Transporte de sentinas San Antonio¹².

¹¹ Directemar.

¹² Fuente : Aduana de San Antonio.

Podemos ver en el Gráfico que la empresa de transportes Ilica realizó la mayor cantidad de descargas y transporte de sentinas en el puerto de San Antonio en el año 2006, correspondiente a un 75%, siendo claramente la empresa líder en transporte de sentinas en este puerto, esta empresa posee un contrato de arrendamiento con Patricio Soza de la “Planta de plásticos y tratamiento Reproquim (Patricio Soza)”, al la cual manda los residuos de sentina San Antonio y Valparaíso.

Ilica además retiró alrededor de 1800 toneladas en el año 2006, siendo el transportista con mayor cantidad de residuos descargados en la V región.

4.4.3. Empresas acreditadas para el retiro de mezclas oleosas puerto de Quintero.

Las siguientes empresas cuentan con la resolución de la dirección marítimo mercante que autoriza el retiro de mezclas oleosas en la jurisdicción local Quintero.

1. Ilica Sludge Removal Service.
2. Sociedad Integral Maritime Service Limitada.
3. Empresa Interservice Marítimas y Ecológicos S.A.
4. Hidronor.
5. Servicios Navales e Industriales Senavin.
6. Balbontín y Sanhueza y compañía Ltda.
7. Crowan Ltda.
8. Gta servicios Ltda.
9. Sociedad comercial Interfish Limitada.
10. Transportes Pizarro.
11. Transportes Lonquén.¹³
12. Oxiquim. (descarga desde muelle a estanque directamente)

En cuanto a lo que se refiere a cantidades específicas de sentina descargada por empresas acreditadas en Quintero, no se conoce las cantidades exactas, pero GTA informó que durante el año 2006 realizaron más de 15 faenas de descarga, con un promedio de 30 toneladas por faena.

Dichos datos se relacionaron con la estimación de sentinas descargadas durante el periodo 2006 y se obtuvo el Gráfico 12.

¹³ Directemar.

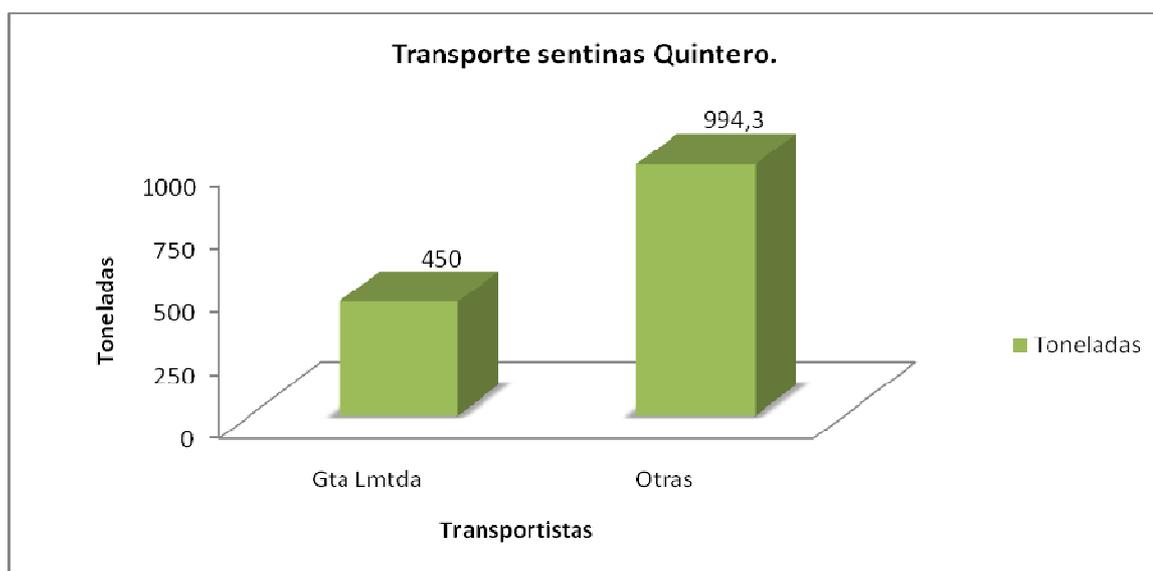


Gráfico 12: Transporte de sentinas Quintero.

En el Gráfico 12 se puede observar que cerca de un 45% de las descargas de sentinas del año 2006 las realizó GTA. Es importante destacar que a partir del 1 de octubre del 2007 esta empresa transportistas realizará en forma exclusiva las descargas del muelle Asimar.

4.4.4. Conclusiones Transportistas.

- El transportista Ilica realizó la mayor cantidad de faenas de descarga de residuos de sentinas durante el año 2006, siendo la empresa líder en transporte de sentinas en los puertos de Valparaíso y San Antonio.
- Gta, realizó un contrato de exclusividad con el Muelle Asimar de Quintero, situándolo como la principal empresa de descarga de residuos de sentina en la bahía de Quintero.

4.5. Destinatario Final.

Se denomina destinatario final a las plantas en las cuales son procesados los residuos de sentinas. Existen plantas que transportan y tratan sus residuos de sentinas, que reciben residuos de otros transportistas, y también las que solo realizan el tratamiento de los residuos. Estas plantas

deben contar con la autorización y los permisos correspondientes al manejo y tratamiento de residuos oleosos.

En la actualidad muchas de estas plantas obtienen un subproducto del proceso de tratamiento de estos residuos, este subproducto posee características similares al Fuel- 6, apto para la generación térmica.

Existen empresas transportistas que además poseen plantas de tratamiento por lo cual son además destinatario final, entre ellas encontramos:

1. Hidronor.
2. Servicios Navales e Industriales Senavin.
3. Crowan.

Las empresas transportistas de la V región que no poseen planta propia, llevan sus residuos a las siguientes plantas:

1. Bravo Energy.
2. Crowan.
3. Patricio Soza.
4. Coactiva.
5. Senaril.
6. Hidronor.

4.5.1. Tonelaje recepcionado por destinatario final Marzo – Diciembre 2006, de sentinas de Valparaíso.

En el Gráfico 13 se analiza las cantidades de residuos provenientes de puerto de Valparaíso tratados por las diferentes plantas receptoras.

En la columna “Desconocido”, se encuentran las toneladas de residuos de sentina a las que no se conoce con seguridad su destinatario final, esto puede ser por entregarlo a empresas que realizan este servicio en pequeñas cantidades, o por algún movimiento irregular de los residuos.

El 58% de los residuos de sentinas descargados en Puerto de Valparaíso en el periodo Marzo-Diciembre 2006 fue llevado a Crowan, las razones por las que esta planta tuvo tan alto porcentaje fue el procesar la mayor parte de los residuos de Interservice, además de los propios residuos(Anexo A-página 6)

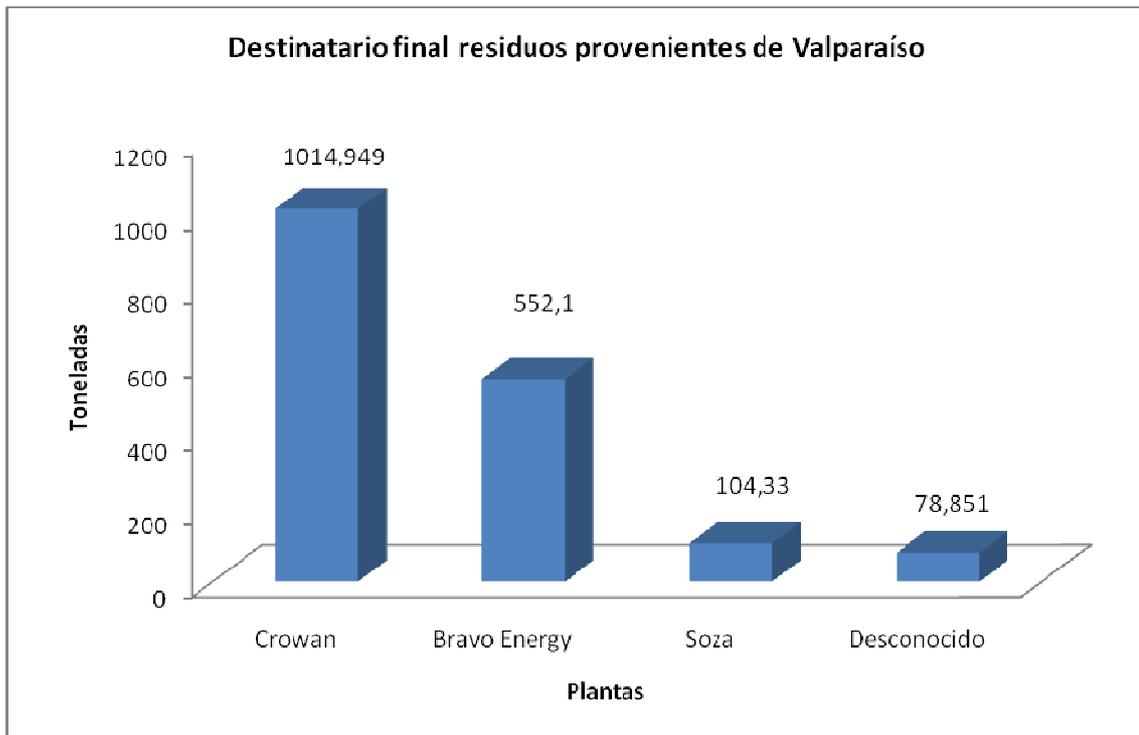


Gráfico 13: destinatario Final residuos puerto de Valparaíso.

Por otra parte un 32% corresponde a Bravo Energy, estas dos plantas reciben en total 90% de los residuos de sentinas descargados en Valparaíso, de los cuales al tratar se obtiene un combustible alternativo con cualidades similares al Fuel-6, el cual generalmente es vendido a las cementeras.

4.5.2. Tonelaje recepcionado por destinatario final 2006, de sentinas de San Antonio.

El Gráfico 14, nos muestra el destino final de los residuos de sentina descargados en el puerto de San Antonio durante el año 2006.

Soza recibió un 51% de las toneladas descargadas, debido al convenio que tiene con Ilica empresa que realizó la mayor cantidad de faenas de retiro de sentinas en el puerto de San Antonio en el año 2006 .

Crowan recibió un 43% de los residuos de sentinas descargados, Bravo Energy solo un 6% de las sentinas de San Antonio.

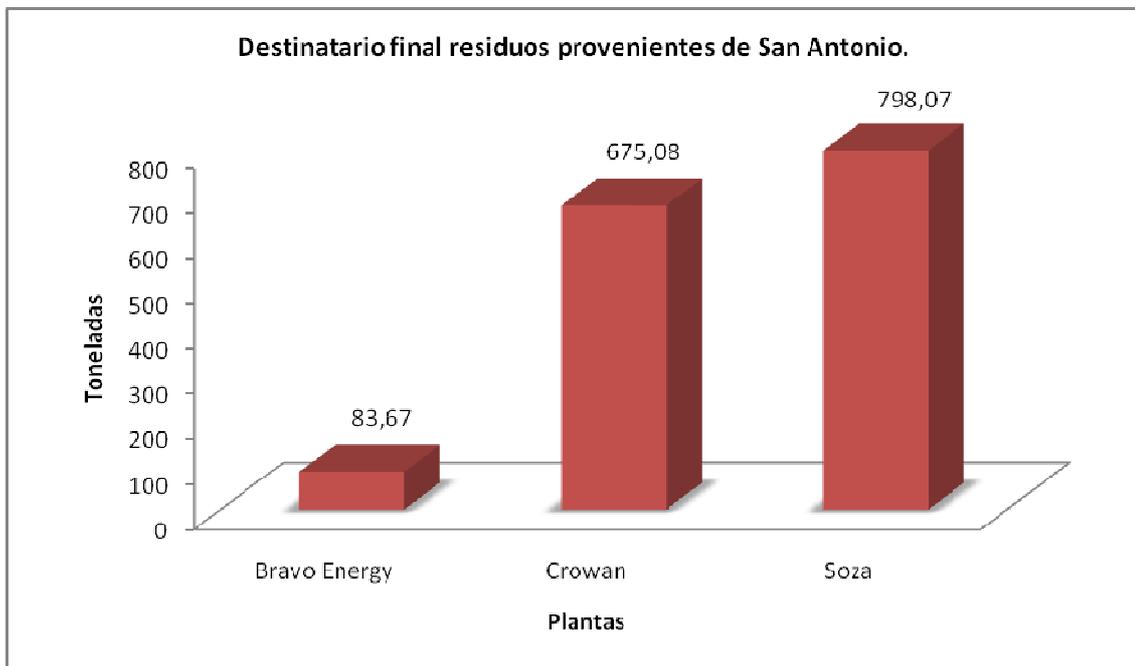


Gráfico 14: destinatario final residuos puerto de San Antonio.

Crowan fue la planta que recibió mayor cantidad de residuos de sentinas de los transportista durante el año 2006, procesando alrededor de 1650 toneladas de sentina, de la cual obtiene un subproducto de propiedades similares a las del Fuel numero 6 el cual es utilizado como fuente energética en Sopesa.

4.5.3. Tonelaje recepcionado por destinatario final año 2006, de sentinas de Quintero.

Se desconoce a ciencia cierta el destinatario final de los residuos de sentina descargados en Quintero, antecedentes indican que cerca de un 45% de residuos de sentinas descargados durante el año 2006, fue por parte de la empresa transportista GTA, lo que indicaría que estos residuos tuvieron como destino final Bravo Energy por ser la planta donde la empresa GTA procesa los residuos de sentinas (Anexo A- página 6).

En base a esa información obtenemos el Gráfico 15:

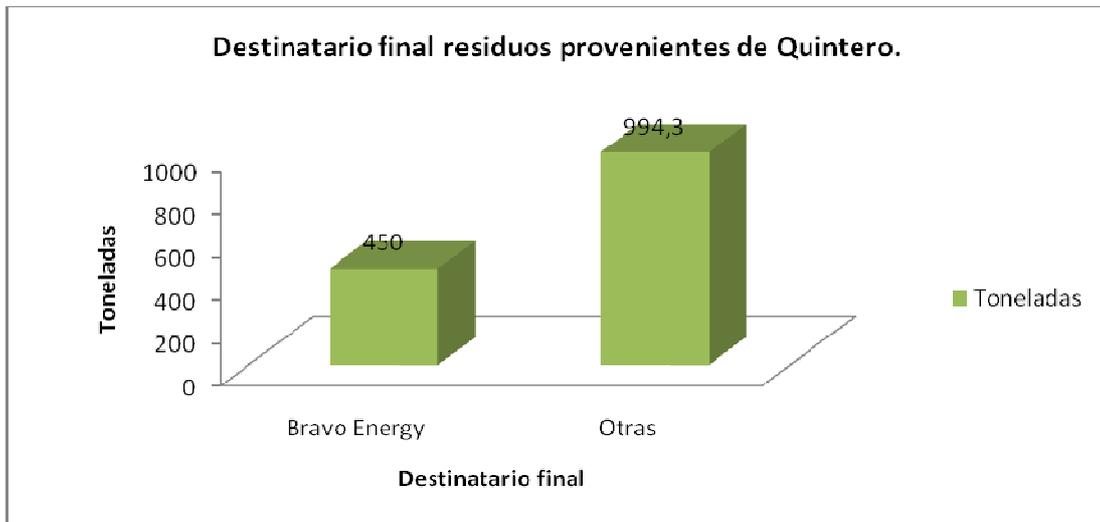


Gráfico 15: destinatario final residuos de sentina Quintero.

Se puede observar en el Gráfico 15 que por lo menos un 45% de los residuos de sentina son llevado a Bravo Energy, este porcentaje puede ser aun mayor debido a que muchos de los otros transportistas también llevan los residuos a Bravo Energy. (Anexo A-página 7)

4.5.4. Conclusiones Destinatario.

- La mayor cantidad de los residuos de sentina fueron procesados por Crowan, los cuales posteriormente son enviados a Sopesa.
- Algunos transportistas entregan directamente las sentinas a plantas como Bravo Energy o alguna empresa del rubro, en cambio otros lo concentran y después lo envían para obtener un mejor precio.
- Considerando lo residuos procesados y no procesados, Bravo Energy es la empresa que mayor cantidad de hidrocarburos de sentina recibe.

4.6. Conclusiones.

- El estudio realizado nos permite tener una visión clara acerca de lo que ocurre con los residuos de sentina en la V región.
- Es posible generar predicciones acerca del comportamiento futuro de este mercado en base al estudio realizado, ya que se logro conocer la relación entre naves recaladas y toneladas de residuo de sentinas retiradas.

- En general se puede observar un escenario favorable para la realización de este proyecto, por la creciente demanda de este servicio. Se estima que Oxiquim podrá tratar alrededor de 320 toneladas mes de residuos de sentina.

CAPÍTULO 5: OXIQUIM TERMINAL QUINTERO.

5. Oxiquim Terminal Marítimo Quintero.

5.1. Ubicación.

El terminal se ubica en la bahía de Quintero que se encuentra en la V Región. En específico el Terminal de quintero se ubica en las siguientes coordenadas.

S 32° 45' 30"
O 71° 29' 34"

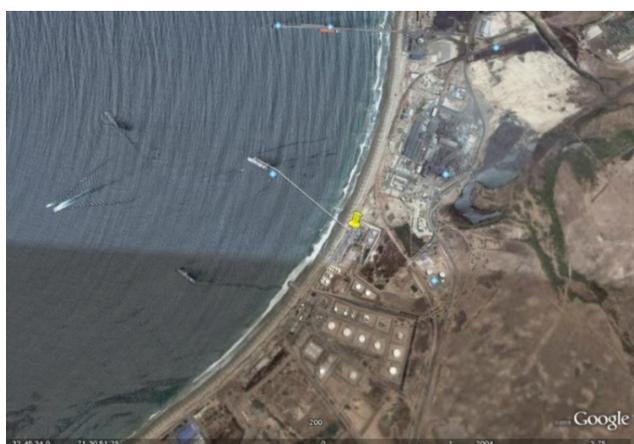


Ilustración 3; Ubicación Oxiquim Terminal Quintero.¹⁴

La planta se encuentra en ubicada en la playa el bato de la bahía de Quintero y sus principales accesos se encuentran por las rutas que se presentan en la ilustración.



Ilustración 4: Acceso Terminal Oxiquim Quintero.¹⁵

¹⁴ Fuente, Google Earth

¹⁵ Fuente, Turistel.

5.2. Descripción Terminal marítimo Oxiquim Quintero

Desde el punto de vista operativo general, el Terminal está dividido en tres áreas: Área Químicos, Área Hidrocarburos y Área Ácido Sulfúrico, las que desarrollan procesos de carga y descarga de productos químicos y combustibles líquidos a granel, tanto desde Nave a Terminal y luego a camión, como desde camión a Terminal y luego a Nave.

Cada área dispone de circuitos de estanques y cañerías para el desarrollo de sus operaciones, además de las islas de carga y descarga correspondientes. En lo que respecta al muelle, su uso es común a todas las áreas.

En particular, las operaciones asociadas a la recepción, almacenamiento y despacho de las sentinas en el Terminal Marítimo Quintero involucran el uso tanto de sus instalaciones marítimas como terrestres.

5.2.1. Instalaciones Marítimas.

El Terminal Marítimo Quintero opera desde 1981 y cuenta con muelle a partir de 1994, posee dos frentes de atraque, fondeadero con dos boyas (una a cada lado del muelle) y una estación de monitoreo de las condiciones del mar y velocidad del viento. La longitud total del muelle es de 810 m y una profundidad de 16 m NRS en el cabezo (zona de operación en extremo lado mar).

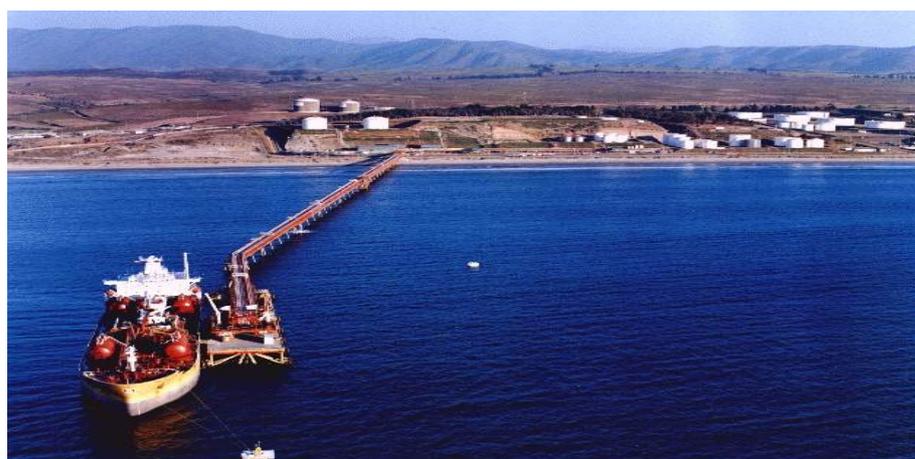


Ilustración 5; Muelle Terminal Oxiquim Quintero.

Las maniobras de conexión y desconexión entre buque y Terminal se realizan en la zona del cabezo, contando para ello con dos manifolds, sus respectivas bandejas colectoras de derrames, facilidades para lavado/desplazamiento de líneas con agua, vapor o nitrógeno, monitores para el combate de incendios y el apoyo de dos grúas para el movimiento de flexibles o cualquier otra carga. Los manifolds mencionados continúan hacia tierra a través de 8 cañerías para productos químicos, 2 para Ácido Sulfúrico, 3 para Gas Licuado y 1 para Combustibles, lo cual permite una operación con alto nivel de seguridad, dado que se manejan líneas dedicadas que evitan el contacto entre productos incompatibles, minimizando así los daños a las instalaciones, personas y el medio ambiente.

Adicionalmente, para elevar al máximo los estándares de seguridad y confiabilidad, las instalaciones eléctricas son a prueba de explosión en todas las áreas clasificadas.

Respecto a las operaciones de descarga o carga, pueden permanecer en faenas dos naves en forma simultánea, con las siguientes características acordes con el diseño del muelle:

Tabla 1: Características muelle.

Valores Máximos			Valores Mínimos		
Peso Muerto (DWT)	42,000	[ton]	Peso Muerto (DWT)	5,000	[ton]
Desplazamiento	56,000	[ton]	Desplazamiento	7,000	[ton]
Eslora	218	[m]	Eslora	120	[m]
Calado	12,4	[m]	Calado	6,9	[m]

Es necesario hacer una especial mención al manejo de las emergencias asociadas a derrames marítimos. La Autoridad Marítima es quien coordina los esfuerzos concurrentes de los diferentes actores para lograr una contención y recuperación lo más rápida posible, que minimice la contaminación hacia el ambiente marino. En el contexto mencionado, Oxiquim posee los equipos adecuados para colaborar con el accionar conjunto, participando en los simulacros que se verifican regularmente cada año y también en las emergencias reales que se han presentado.

La operación general relacionada con el muelle y la parte terrestre también está fuertemente respaldada por un sistema de procedimientos establecidos, listas de verificación y una dotación de personal muy bien entrenado, en cantidad suficiente como para enfrentar las emergencias con una adecuada velocidad de respuesta.

5.2.2. Instalaciones Terrestres.

Los terrenos del Terminal comprenden alrededor de 20 hectáreas.

Existen 30 estanques de almacenamiento y 14 de operación, con una capacidad operativa total sobre 70.000 m³, conectados hasta alguno de los manifolds que los unen con los circuitos de cañerías provenientes del muelle. Existen diferentes tipos de cañerías en acero carbono y en acero inoxidable de distintos diámetros para las múltiples necesidades de operación.



Ilustración 6; Estanques Oxiquim Terminal Quintero.

Se dispone de tres islas de carga, cada una con varias posiciones de llenado; dos de son utilizadas en productos de las Áreas de Químicos e Hidrocarburos y la tercera para el manejo de Ácido Sulfúrico, ya sea en recepción o despacho de diferentes productos.

En el patio de carga, el Terminal cuenta con dos tipos de romanas certificadas: comercial y por ejes.

5.2.3. Equipamiento y Sistemas Comunes Marítimo-Terrestres.

Los equipos e instalaciones están fuertemente soportados por un Plan de Mantenimiento, que organiza las actividades y frecuencias necesarias para que los diferentes equipos e instalaciones permanezcan siempre operativos. Adicionalmente, se ha diseñado un Software de Administración de Mantenimiento, el cual incluye el Manejo de la gestión de Mantenimiento en línea, que incluye las Hojas de Datos y de Vida, las cuales recopilan información disponible y necesaria desde el punto de vista operativo, indicando la existencia de Memorias de Cálculo de Diseño y Normas asociadas, Catálogos, Informes de Inspecciones, planos relacionados, proveedores y representantes, además de las recomendaciones de Mantenimiento, que contienen las acciones básicas o mínimas a realizar para lograr una disponibilidad operativa.

Dentro del Código ISPS, se puede mencionar que todo el personal que labora en el Terminal está en conocimiento de sus alcances y aplicación, comenzando desde la adecuada mantención de los cercos perimetrales, permanente monitoreo de las instalaciones con circuito cerrado de televisión, estricto control de ingreso y salida de vehículos, materiales y personas, realización de auditorías internas como modo de auto-control, y otros.

Respecto a las instalaciones contra incendio, se cuenta con 2 depósitos de agua para el control de incendios, con una capacidad total de 6.000 m³, 2 bombas de 1500 gpm cada una, accionadas con motor eléctrico diesel y eléctrico, además de una red de 2000 m de cañerías en acero carbono, 15 monitores y 30 grifos ubicados estratégicamente. Adicionalmente, se cuenta con una estación generadora de espuma para el control de incendios de mayor complejidad.

Se dispone de 1 caldera la cual funciona 800 [kpa] produciendo 2 toneladas horas de vapor, actualmente es usada para calefacción de estanques y cañerías, permitiendo trabajar con productos sólidos a temperatura ambiente.

Existe un pozo profundo que entrega agua de buena calidad, de la cual una parte es sometida a tratamiento para uso doméstico y eventualmente abastecimiento a naves.

CAPÍTULO 6: CARACTERISTICAS DEL RESIDUO.

6. Características del residuo de sentina.

6.1. Características generales.

Los residuos son una mezcla de proporciones variables de agua, aceites lubricantes, combustibles y aguas de lavado que se generan durante la operación de sus máquinas:

- Residuos de hidrocarburos resultantes de la purificación del combustible, aceite hidráulico y aceite lubricante.
- Fugas oleosas de los espacios entre máquinas.
- Hidrocarburos contaminados.
- Aceites hidráulicos provenientes de la rotura de sello de las bombas.
- Aguas de enfriamiento contaminadas.
- Aguas de lavado de Estanques.

En este tipo de mezclas agua - hidrocarburos por lo general un 40% corresponde a agua y un 60% a hidrocarburos, siendo estos parámetros variables en un amplio rango, encontrándose residuos con 90% de hidrocarburos hasta 10%.

Tabla 2: Rango sentinas.¹⁶

	Humedad (%V/V)	Densidad (Kg./L)	Cenizas (%M/M)
Promedio	39	0,93	0,36
Rango	17- 70	0,87-0,99	0,14- 0,71



Ilustración 7: Residuo de sentina.

¹⁶ Fuente: Empresa portuaria de Valparaíso año 2006.

La tabla 3 entregada por la empresa portuaria representa las principales características del residuo de sentina durante el año 2006.

Tabla 3: Características sentinas.

Sentinas de barcos	
Elemento	(mg/l)
Molibdeno	0,04
Salinidad	20,97
Selenio	< 0,001
Sólidos sedimentables	< 0,1
Vanadio	< 0,01
Aceites y grasas	151.242
Aluminio	7,87
Arsénico	< 0,005
Cadmio	0,01
Cobre	2,55
Cromo +6	< 0,01
Cromo total	0,12
Hidrocarburos fijos	148.388

6.2. Características Específicas.

Los residuos de sentinas están formados por un sistema disperso de dos fases, en el cual la fase continua es agua y la fase dispersa está compuesta por hidrocarburos. Se encuentran en ella mezclas de agua y formaciones de hidrocarburos dispersos, emulsiones hidrocarburos en agua, como sistemas con dispersiones coloidales.

Las emulsiones de hidrocarburos en agua exhiben una tendencia natural a la separación de la fase acuosa, sin embargo la velocidad de esta separación depende del grado de dispersión de los hidrocarburos. En consecuencia se pueden distinguir dos tipos de emulsiones: dispersiones gruesas con un diámetro de gota mayor de 50 μm , y dispersiones finas con tamaño de gota en el rango de 0,2 a 50 μm . Las emulsiones de dispersión gruesa presenta baja estabilidad, por lo que en condiciones favorables de estanqueidad, la separación de la emulsión ocurre relativamente rápido. La separación de una dispersión gruesa de residuos de sentina ocurre entre las 12 y 24 [h] de separación

gravitatoria, y normalmente se pueden observar tres fases. Una fase oleosa con alto contenido de hidrocarburos (80%-100%), una fase acuosa con gotas de hidrocarburos menores de 50 µm y contenido de hidrocarburos que varía entre 100 y 1000 ppm esta fases es también denominada aguas libres, y en algunos casos además existe una tercera fase de lodos oleosos.¹⁷

6.3. Características químicas.

A continuación se muestra un análisis obtenido de un estudio canadiense en diferentes puertos de ese país y a distintos barcos obteniéndose los siguientes resultados promedios.¹⁸

Tabla 4: Análisis por elemento.

Partes por Billón			
	Promedio	Rango	
pH	5,73	2,45	9,04
Aluminio	175,69	74	2900
Antimonio	0,61	0,1	16000
Arsénico	0,36	0,1	480
Berilio	2,25	0,1	160
Boro	1970,47	540	50000
Cadmio	0,28	0,1	180
Cloro	48,45	13	2000
Cobalto	4,33	1,2	100
Cobre	282,47	23	3500
Hierro	4715,64	1200	45000
Plomo	18,58	5,7	1700
Litio	59,33	11	330
Manganeso	367,21	73	5000
Molibdeno	7,74	2,7	7300
Níquel	112,11	29	3500
Selenio	2,20	0,1	370
Plata	0,12	0,1	10
Estroncio	157,06	8,2	7300
Estaño	0,12	0,1	520
Titanio	0,14	0,1	47
Vanadio	1,02	0,1	200
Zinc	1723,42	610	54000

¹⁷ Nieves M.L, Commendatore M.G. , Bucalá V., Esteves J.L. (2005) Proceeding de "Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas". Ciudad de Neuquen Argentina

¹⁸ Fisher G., Nault P. (2006) "Bilge characterization of CF ships" Technical memorandum, DRDC Atlantic ,TM 2005-249.

6.4. Análisis cromatográfico residuos de sentina.

En el análisis cromatográfico compara Kerosene, Diesel y una muestra de residuos de sentina, se puede observar la gran similitud entre el residuo sentina y el diesel variando solo en la parte indicada con rojo. Esta variación se debe a que el residuo e sentina presenta compuesto con orgánicos con cadenas de carbonos menores a 8, esto puede ser efecto de una degradación térmica de hidrocarburos.

Este perfil de hidrocarburos fue realizado por el método HPLC “ High Performance Liquid Chromatography “en la universidad Santa María.

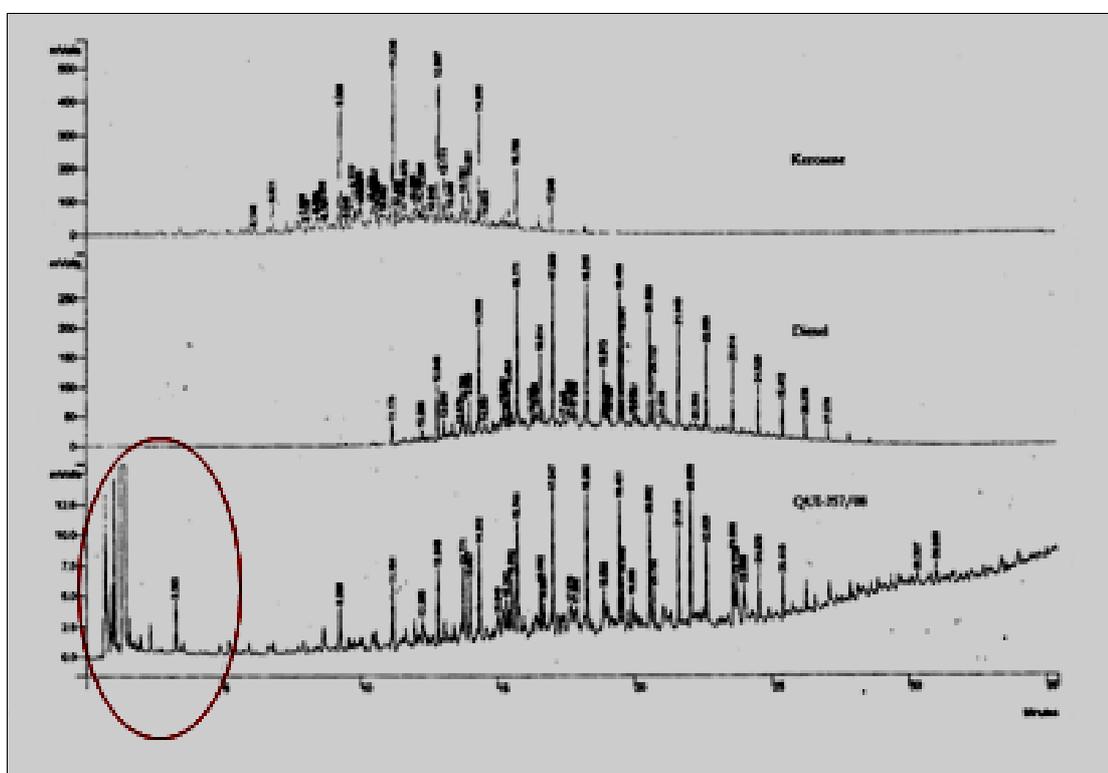


Gráfico 16: Comparación perfiles cromatográfico, observándose Kerosene en el análisis superior, Diesel en el análisis del centro y el Residuo de sentina en el inferior.

CAPÍTULO 7: TÉCNICAS Y TECNOLOGÍAS ACTUALES EN TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE SENTINA.

7. Técnicas y Tecnologías actuales en Tratamiento de Residuos de Sentina.

7.1. Antecedentes.

Entre los tratamientos aplicables a los residuos de sentina se encuentran los fisicoquímicos en los cuales se separan y recuperan los hidrocarburos reutilizables, mediante filtración o ultrafiltración de la fase acuosa para la eliminación de los hidrocarburos contenidos en el agua residual, pero no es muy conveniente ya que se generan nuevos residuos, ya que los filtros ocupados al ser agotados, son dispuestos como residuos peligrosos, por lo que tienen que ser incinerados o enterrados en rellenos sanitarios. La incineración de los residuos es también una alternativa, pero en ella la fracción de hidrocarburos recuperable es quemada para posibilitar la incineración de la fase acuosa de bajo poder calorífico. Esta tecnología posee la desventaja de no recuperar combustible útil generando grandes cantidades de CO₂ no deseadas que agravan el efecto invernadero. Por otra parte la instalación de hornos de incineración no tiene buena aceptación por parte de la comunidad.

Si bien la fase oleosa recuperada puede ser utilizada como combustible, la fase acuosa requiere la remoción eficiente de hidrocarburos para que sea factible su descarga al mar.

La recuperación de combustible, en conjunto con un tratamiento electroquímico adecuado de la fase acuosa, es una alternativa económica y eficiente. El desarrollo de técnicas que concluyan en una buena calidad del agua residual, facilitará la adopción de una nueva tecnología como alternativa válida de tratamiento.

7.2. Equipos utilizados.

7.2.1. Separadores petróleo-agua (SP-A)

La separación primaria de las fases con separadores tipo API, es altamente recomendada debido a la naturaleza bifásica de los residuos de sentina. Estos separadores logran remover la mayor parte del contenido de hidrocarburos.

Los separadores petróleo-agua (SP-A) utilizan la separación gravitatoria y la coalescencia para separar la fase oleosa del agua. Las bombas de transferencia pueden emulsionar la fase oleosa en forma química y mecánica, dificultando la operación de los separadores. Generalmente, los equipos convencionales no pueden separar gotas de fase oleosa emulsionadas menores a 20 µm. Los SP-A

también pierden eficiencia cuando se encuentran presentes detergentes y surfactantes en los residuos de sentina, ya que estos compuestos pueden dispersar los hidrocarburos en gotas muy finas y también cuando la fase oleosa tiene propiedades similares a las del petróleo pesado con densidades relativas cercanas a 1.0. A pesar estas dificultades, los SP-A son ampliamente utilizados y generalmente se combinan con una segunda etapa de purificación de la fase acuosa para lograr estándares de descargas establecidos por la legislación.

7.2.2. Separadores centrífugos

Se utilizan como etapa de purificación secundaria luego del separador por gravedad. Resuelve los problemas de los SP-A, presentando una buena eficiencia de remoción de hidrocarburos, inclusive con buena separación de sólidos y lodos. Unas de sus ventajas es que ocupa poco espacio y existen módulos desarrollados para tratamiento abordo. Los costos de operación y capital son mayores que para otros tratamientos.

7.2.3. Separadores DAF (Dissolved Air Flotation)

Este tipo de separación consiste en forzar la separación de las gotas emulsificadas por medio del arrastre de las mismas con pequeñas burbujas de aire. Para ello se agregan a los residuos de sentina algunos aditivos, como por ejemplo, hierro, cal, peróxido de hidrógeno y polímeros, para facilitar la separación. Luego se adiciona aire a alta presión de manera de aumentar el contenido de aire disuelto.

Cuando el residuo líquido entra a la unidad DAF, se libera la presión y el aire disuelto se separa de la solución, formando burbujas (30-100 μm) en cualquier sólido que se encuentra en la solución o en las interfases de las gotas de hidrocarburos dispersas. De esta manera las gotas de hidrocarburo dispersas unidas a las burbujas de aire son arrastradas hacia arriba y flotan, posteriormente son removidas de la superficie por un skimmer .

7.2.4. Separadores físicos: filtros hidrofóbicos

Algunos sustratos granulares y absorbentes o filtros de cartuchos son modificados para conferirle propiedades superficiales hidrofóbicas. Estos dispositivos son utilizados generalmente luego de SP-A para remover materiales altamente emulsionados y son capaces de producir efluentes

con concentraciones de hidrocarburos menores a 1 ppm. Estas unidades tienen afinidad por compuestos orgánicos y pueden ser utilizadas con concentraciones de influentes menores a 2000 ppm de hidrocarburos y velocidades de flujo desde 1 a 10 m³/h con eficiencias en la concentración de salida inferior a 5 ppm. Estos sistemas son adaptables a pequeños espacios, lo cual los convierte en atractivos para el tratamiento de residuos abordo. Las desventajas de este tipo de tratamiento son: la necesidad de disponer los filtros agotados como residuos sólidos peligrosos y los relativos altos costos de operación debido a la reposición de filtros agotados.

7.2.5. Filtración por Membrana (ultrafiltración).

La ultrafiltración es un proceso viable de separación para el tratamiento de residuos de sentina debido a las concentraciones de descarga obtenidas en cumplimiento con la legislación. Existen tratamientos comerciales de residuos de sentina utilizando membranas con substratos no-celulósicos y cerámicos. Las membranas no-celulósicas son capaces de capturar la mayoría de los compuestos orgánicos mayores que 1000 Daltons de peso molecular, y son en consecuencia susceptibles de ensuciamiento irreversible de las membranas. Las membranas cerámicas han sido testeadas y utilizadas en barcos navales para el tratamiento de aguas de sentina con buen resultado en general. Requieren limpiezas periódicas y mantenimiento y son sobresaturadas con influentes con alto contenido de lodos. Sistemas combinados de separador centrífugo /ultrafiltración por membrana y ultrafiltración/destilación de membranas han sido también investigados para el tratamiento de grandes volúmenes de residuos de sentina que contienen alta concentración de fase oleosa libre y emulsificados así como también sólidos suspendidos.¹⁹

7.2.6. Tratamientos Biológicos.

Basados en la capacidad de los microorganismos de utilizar como fuente de carbono y energía hidrocarburos y compuestos orgánicos presentes en los efluentes y convertirlos en sustancias inorgánicas (mineralización) o en otras sustancias de menor toxicidad. La degradación aeróbica microbiana de los hidrocarburos es una reacción multifásica en la que se requiere que entren en contacto los microorganismos con oxígeno disuelto, hidrocarburos y nutrientes. La biodisponibilidad

¹⁹ Nieves M.L, Commendatore M.G. , Bucalá V., Esteves J.L. (2005) Proceeding de "Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas". Ciudad de Neuquen Argentina.

de los hidrocarburos es fundamental ya que determina la cinética de degradación y por ende el tiempo de residencia necesario para el tratamiento. La biodisponibilidad de los hidrocarburos está relacionada con el grado de emulsificación del efluente a tratar y con la capacidad de los microorganismos utilizados de producir sustancias tensoactivas que emulsifiquen los hidrocarburos.

Los microorganismos degradadores de hidrocarburos están ampliamente distribuidos en la Naturaleza y pueden utilizarse en los tratamientos de efluentes microorganismos autóctonos que se desarrollan en la misma corriente del efluente; o exógenos, aislados de otros ambientes e incluso modificados genéticamente para que adquieran una capacidad fenotípica en particular. Las eficiencias de degradación dependen de la clase de hidrocarburo, las condiciones ambientales de la degradación y la comunidad de microorganismos presentes.

Una de las características de los tratamientos biológicos es su bajo costo respecto a otros tipos de tratamientos y en condiciones adecuadas su eficiencia en la remoción. Se utilizan en residuos de sentinas previamente tratados en un SP-A.

La biodegradación de hidrocarburos *ex situ* se lleva a cabo en birreactores. Algunos de los tipos de reactores que se utilizan en biodegradación de hidrocarburos son los siguientes:

Reactores batch: En este caso se utilizan microorganismos en estado suspendidos. La operación de estos reactores es sencilla, y el punto final del tratamiento se determina monitoreando la concentración de hidrocarburos a lo largo del tiempo, permitiendo mayor flexibilidad en el caso de corrientes con influentes variables en concentración o tipo de hidrocarburos a tratar. También posibilita la operación en forma secuencial, donde se utilizan diferentes comunidades adaptadas a compuestos más recalcitrantes a medida que avanza el proceso de biodegradación. La operación de este tipo de reactores, posee la desventaja de los tiempos muertos de los procesos batch, asociados a la carga e inoculación del reactor, separación de la biomasa y la descarga de los efluentes tratados. Además, se requieren tanques pulmón para el caso en que los efluentes a tratar se produzcan en forma continua.

Reactores de biofilm: Ciertos microorganismos poseen la capacidad de adherirse a superficies sólidas por medio de una matriz orgánica segregada por ellos. Esta matriz es utilizada también por otros microorganismos que se encuentran suspendidos y que forman un biofilm sobre estas superficies. Esta capacidad permite desarrollar reactores de lecho fijo, rellenos con un soporte sobre el cual se desarrolla un biofilm de microorganismos degradadores de hidrocarburos. Estos reactores se operan como filtros de percolado, permitiendo el tratamiento continuo de residuos. Una operación exitosa

depende de la disponibilidad de oxígeno en el biofilm. Los aspectos de transferencia de masa hacia el biofilm son más importantes que en los reactores batch de mezcla completa. Los microorganismos aeróbicos degradadores de hidrocarburos, en general Gram negativos, poseen alta producción de biomasa. Este factor debe controlarse ya que puede producir altas caídas de presión en el reactor. Asimismo la concentración de compuestos tóxicos a la entrada del tratamiento como ciertos metales deben monitorearse y controlarse para mantener una comunidad activa en el biofilm.

Reactores de lechos fluidizados: Estos tipos de reactores poseen las ventajas de los reactores de biofilm, con mejoramiento de las condiciones de transferencia de masa tanto de hidrocarburos como de oxígeno hacia el biofilm. Se utilizan células inmovilizadas sobre soportes sólidos (carbón activado) u ocluidas en gránulos de gel poroso. Estos sólidos se utilizan como el relleno de un reactor de lecho fluidizado con ingreso de la corriente a tratar y de aire en co-corriente en forma ascendente.²⁰

7.2.7. Procesos avanzados de oxidación química.

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = AOP) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO• y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, sin embargo es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales en base a esto y en conocimiento de las últimas publicaciones en lo que respecta a este tipo de tratamiento en efluentes de naturaleza bifásico similar al de los residuos de sentinas, como es el tratamiento de aguas de residuales de la industria petrolera²¹, se decidió investigar la depuración de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas obtenidas del proceso de separación física de los residuos de sentina, utilizando oxidación avanzada por medio de electroquímica, producto de su capacidad de degradar los hidrocarburos y separar iones metálicos mediante procesos combinados con electroflotación y electrodeposición.

²⁰ Nieves M.L, Commendatore M.G. , Bucalá V., Esteves J.L. (2005) Proceeding de “Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas”. Ciudad de Neuquen Argentina.

²¹ Marcos R.G. Santos, Marilia O.F. Goulart, Josealdo Tonholo, Carmem L.P.S. Zanta (2006) Chemosphere 64:393.

CAPÍTULO 8: DEFINICIÓN DEL PROCESO.

8. Proceso de descarga, almacenamiento, tratamiento y despacho de residuo revalorizado de sentina.

El objetivo de este capítulo es definir la capacidad de la planta, las instalaciones del terminal que participaran en el proceso de descarga y carga, además de los equipos que se utilizarán para la revalorización del hidrocarburo y tratamiento del agua con trazas de hidrocarburos.

8.1. Descripción General del proceso.

La sentinas son extraídas desde los barcos con sus propias bombas hacia la línea dispuesta para este propósito en el terminal, mientras se produce la descargas se cuenta con todo un equipo de contingencia en caso de derrame al mar.

El proceso comienza con la descarga de la materia prima desde el barco, a 50°C la que es trasportada por la línea de cañería designada hasta el estanque de almacenamiento el cual cuenta con un serpentín para mantener la temperatura alrededor de 40°C.

En esta etapa se extrae una muestra para ser analizada en laboratorio. En el trayecto del estanque almacenador al decantador trifásico, se contara con un proceso de filtración básico, a la salida del decantador se encuentran tres fases, una fase solida (borra), una fase rica en agua y una fase rica en hidrocarburos, tanto la fase sólida como la fase rica en agua se almacenará en estanques.

Mientras tanto la fase rica en hidrocarburos es calentada por medio de un intercambiador de tubos concéntricos desde 40°C a 90°C, para ingresar en condiciones optimas al filtro centrifugo, el cual elimina la mayor parte del agua restante en el residuo, al finalizar el proceso de recuperación de hidrocarburos se obtendrán dos efluentes, un subproducto con propiedades similares al fuel-6 el cual se almacenara en un estanque para su posterior comercialización previo haber extraído una muestra y aguas con trazas de hidrocarburos, las cuales serán almacenadas en el mismo estanque que las obtenidas en el decantador, para posteriormente ser tratadas en el reactor electroquímico semibatch, el cual depura este residuo hasta las condiciones establecidas por la normativa medio ambiental para ser descargado al mar.

8.2. Capacidad productiva.

En relación al estudio de mercado se decidió que la capacidad del proceso deberá ser de 5 ton/h, esto debido a la elasticidad de la demanda del servicio.

Al diseñar una planta con esta capacidad se podrá disminuir las horas de trabajo en caso de ser menor la cantidad de residuos de sentina recepcionado, y la vez se podrá aumentar la cantidad de horas en caso de que esta crezca.

Tabla 5; Capacidad productiva.

Capacidad del proceso	Ton/h.	5
Turno	Horas.	8
Semana	Días	5
Mes	Semanas	4
Año	Meses	12
Materia prima procesada	Ton/ mes	640
Subproducto Obtenido	Ton/mes	384

8.3. Descarga de residuos.

Las sentinas cuya temperatura bordea los 50°C, serán impulsadas desde las naves ya atracadas al muelle del TMQ con sus propias bombas a través de una cañería de 4" (acero inoxidable) hasta tierra, pasando a través de un Manifold 2 como interfase de conexión vía flexible con línea que conecta al estanque receptor de 160 [m³] de capacidad, tamaño que permite flexibilidad para recibir los residuos de más de una nave.



Ilustración 8: Imagen líneas del muelle.

Desde el punto de vista de recepción de la nave en el muelle y transferencia de las sentinas a estanque receptor, se seguirán los procedimientos habituales usados por el Terminal.

- Reunión interna de coordinación del grupo de atención a la nave, entre el Jefe de Operaciones, Loading Master y Operadores, para revisar previamente en conjunto la secuencia de operación, precauciones de seguridad, asignación de funciones, cuantificación de estanque receptor en tierra y de nave para evitar rebalse y otros.
- Asistencia a Práctico de Turno en posicionamiento de la nave respecto a la alineación del manifold y del muelle.
- Reunión del Loading Master con Primer Piloto de la nave y Surveyor correspondiente (Key Meeting), para coordinar detalles de la conexión, condiciones de bombeo, revisión mutua de seguridad nave-muelle según ISGOTT, definición de nivel de seguridad por ISPS, cuantificación y muestreo por los Surveyors, y otros.
- Realización de la descarga misma, para la cual se dispone el grupo de atención con una cantidad suficiente de operadores comunicados permanentemente vía radio, tanto en cubierta de nave como en cabezo muelle, tierra y sala de control, de tal forma que haya una actuación rápida ante una emergencia, además de una permanente observación de la situación marítima y terrestre, tal como las condiciones climáticas, de amarre, operación de defensas, posibles filtraciones en líneas y flexibles, registro de flujos, presiones, niveles y otros hitos relevantes.
- Reunión final con Primer Piloto y Surveyor para despacho de la nave: cuantificación final y documentación asociada.
-

8.4. Almacenamiento de residuo.

El estanque 206, en el cual se almacenarán los residuos de sentina está certificado ante el SEC, cuenta con pretil propio para la contención de eventuales derrames, es de acero carbono y está equipado con medición de nivel, venteo libre y arresta llamas. Además de esto se implementará un serpentín para mantener la temperatura del residuo alrededor 40°C.

8.4.1. Características estanque 206.

Tabla 6: Características estanque 206.

<i>Características</i>				
Código Estanque:	E-206	Producto:	Residuos Sentina.	
Tipo Estanque:	Cilíndrico Vertical	Altura Manto:	8,112	[mm]
Tipo Techo:	Cónico Fijo	Diámetro Interno:	5,082	[mm]
Tipo Fondo:	Cónico Invertido	Diámetro Externo:	5.068	[mm]
Columna Central:	SI	Altura Cono Inferior:	NA (3%)	[mm]

Tabla 7: Otras Características estanque 206.

Material:	Acero Carbono A-37-24 ES
Volumen Nominal:	160[m3]
Incremento por mm.(Promedio):	8,112[L]
Certificado SEC:	C - 037 - 15 - 05
Inscripción SEC/Fecha:	01-01-1900



Ilustración 9: Foto Estanque 206.

8.4.2. Características serpentín.

Como se menciona anteriormente se implementará un serpentín para mantener la temperatura alrededor de 40°C esto debido a la elevada viscosidad del residuo.

El serpentín en espiral con agitador será de 1,5[in] de acero carbono schedule 80 y largo 61,3[m] cálculo de las dimensiones en relación a la energía requerida (Anexo B), con una separación de 0,350[m], 7 vueltas, y un diámetro inicial de 0,350[m] obteniendo la siguiente distribución.

Tabla 8: Características serpentín.

Sección	Longitud [m]
Entrada	7,50
Vuelta 1	1,10
Vuelta 2	3,85
Vuelta 3	6,05
Vuelta 4	8,25
Vuelta 5	10,45
Vuelta 6	12,65
Vuelta 7	13,150
Salida	1,400
Total	65,00

Este serpentín trabajará con vapor saturado a 700 [Kpa] 165°C con un flujo de 218,54[kg/h].

8.5. Tratamiento de revalorización de hidrocarburos.

En Europa se producen aprox. 2,4 millones de toneladas de aceite usado por año. Cerca del 60 por ciento del mismo se convierte en aceite de base, fuelóleo, aceite flux o combustible.

El residuo en general encuentra sus propiedades alteradas por lo cual ya no satisface las exigencias originales. Como es el caso de las aguas de sentina (sala de maquina), estos residuos tienen diferentes densidades, viscosidades e impurezas. Pueden regenerarse o refinarse por procedimientos físico-químicos y utilizarse como combustible de alta calidad en la industria del cemento o en plantas metalúrgicas.

Tanto la composición de los residuos como su contenido de sustancias nocivas determinan igualmente su utilización. Si se va a incinerar, deberán eliminarse previamente las impurezas, tales

como los sólidos y el agua. El contenido de humedad reduce el poder calorífico durante la incineración. Los sólidos producen incrustaciones en la caldera obstruyen las toberas y reducen la eficiencia térmica.

El residuo puede tratarse por métodos físicos para separar los sólidos y el agua de los hidrocarburos habitualmente se utilizan decantadores y centrífugas de descarga automática.

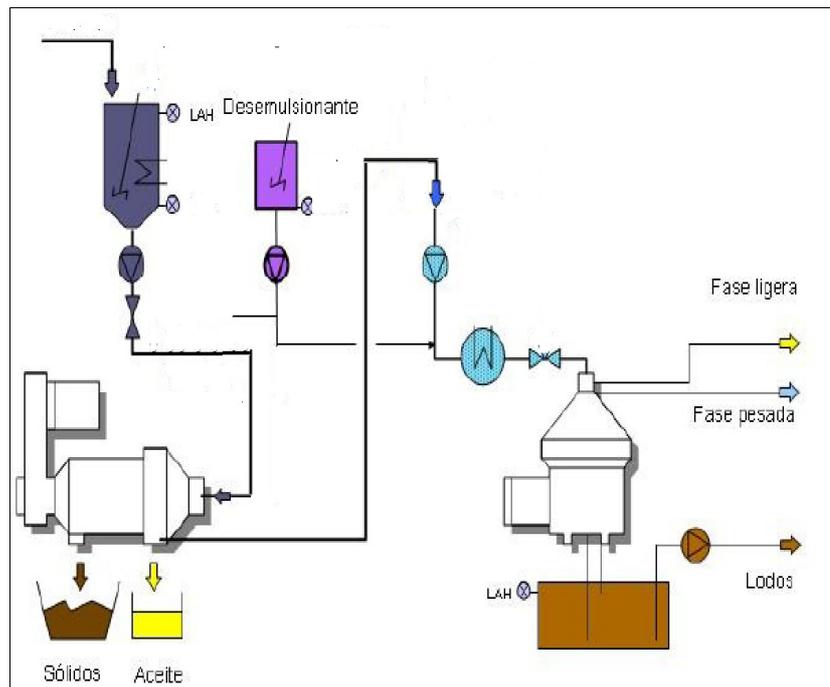


Ilustración 10: Diagrama proceso revalorización de Hidrocarburos. (modificado Westfalia.)

8.5.1. Decantador.

Los decantadores son centrífugas horizontales de alto rendimiento, de tambor de pared maciza. Van equipados con un tornillo sinfín que transporta los sólidos hacia los orificios de salida y los descarga de forma continua (Anexo C). Los decantadores se usan en la primera etapa para eliminar las impurezas y clarificar o separar la mezcla de aceite usado. El decantador CD- 305 (Westfalia) procesa sin dificultad los sólidos voluminosos y fibrosos, permitiendo un funcionamiento continuo y automático.



Ilustración 11: Decantador Westfalia Cocodrilo.

A la salida del decantador se encuentran 3 fases, una fase rica en agua con cerca de un 5 por ciento de hidrocarburos, una fase rica en hidrocarburos con cerca de un 5 por ciento de agua y residuo sólido que corresponde al 98 por ciento del sólido total presente en el residuo.

Tanto la fase rica en agua como, el residuo sólido son almacenados en estanques, mientras la fase rica en hidrocarburos continúa en proceso.

8.5.2. Intercambiador de calor.

La fase rica en hidrocarburos continuará su tratamiento en un filtro centrífugo, debe calentarse de 40°C a 90°C, para lograr la mayor eficiencia en la separación debido a que por recomendaciones del fabricante el rango de temperatura óptimo es 80°C-95°C, por este motivo es necesario el uso de un intercambiador.

El intercambiador de calor diseñado de acuerdo a los requerimientos de calor (Anexo D), es de tubos concéntricos, donde el residuo va por anillo y el vapor por tubo, con dimensiones de 2,5 X 1,25 pulgadas de acero inoxidable Schedule 40, de 72 [ft] (21,95 [m]) con 6 horquillas, utilizando vapor a 700[kpa] a una razón de 175 kilogramos por hora.

8.5.3. Filtro centrífugo.

El fluido a 90°C ingresa a la centrífuga autodeslodante OSD-6 (Wesfalia) para la separación más acabada de mezclas de aceite y agua, con eliminación simultánea de sólidos. Los aceites e hidrocarburos presentes generalmente tienden a formar emulsiones por lo que es necesario agregar a la centrifuga un desemulsionante.



Ilustración 12: Filtro centrífugo Westfalia.

Por efecto de la elevada fuerza centrífuga no sólo se eliminan los sólidos suspendidos en los líquidos, sino que además se separan las mezclas de líquidos no miscibles de diferente densidad, logrando separar los sólidos finos y el agua restante del residuo, obteniéndose porcentajes menores al 1 por ciento (Anexo E). La fase rica en agua obtenida de este proceso posee alrededor de 30 [mg/l] de hidrocarburos, y es almacenada junto al agua del decantador para su posterior tratamiento.

Debido a que el objetivo de purificación es obtener un combustible con propiedades similares a Fuel oil- 6 se debe respetar la normativa chilena que especifica:

Tabla 9: Características Fuel Oil 6.²²

Características Fuel Oil nº 6			
Parámetro	unidad	Máximo	Mínimo
densidad	kg./m3	999,4
punto inflación	°C		60
azufre	% p/p	5	
agua por destilación y	% v/v	2	
sedimentos por extracción			
sedimentos por extracción	% m/m	0,5	
Cenizas	% m/m	informar	
Punto escurrimiento	°C	32	
residuo carbonoso	% m/m	informar	
Viscosidad cinemática 100°C	CST	48,3	41,8
asfaltaros	% p/p	10332	10213
Vanadio	ppm	244	104

A través de datos obtenidos de otras plantas con sistemas de revalorización de combustible similar, sabemos que el combustible posee las siguientes propiedades:

- Contenido de azufre 7,2 y un 9,4 % p/p superando no considerablemente la normativa chilena.
- La ceniza fluctúa en un rango de 0,8-0,9%, la normativa chilena no restringe pero pide especificar.
- Residuo Carbonoso de un 5-7% p/p, la normativa chilena no restringe pero pide especificar.
- Sedimento por extracción 0,6-2 %, levemente superior a la norma.
- Punto de inflamación 97°C observando sobre la norma

8.6. Tratamiento Agua con Trazas de Hidrocarburos.

El agua con trazas de hidrocarburo almacenada es procesada mediante un reactor electroquímico semibatch el cual mediante oxidación avanzada degrada los hidrocarburos y separa iones metálicos, el diseño de este reactor se detalla en el capítulo 9.

Este reactor cuenta con dos cátodos de acero inoxidable, dos ánodos oxido de titanio, trabaja a una corriente de 4 [A] entregada por una fuente de poder, además posee un estanque de almacenamiento y una bomba para la recirculación del fluido.

²² Fuente : Enap.

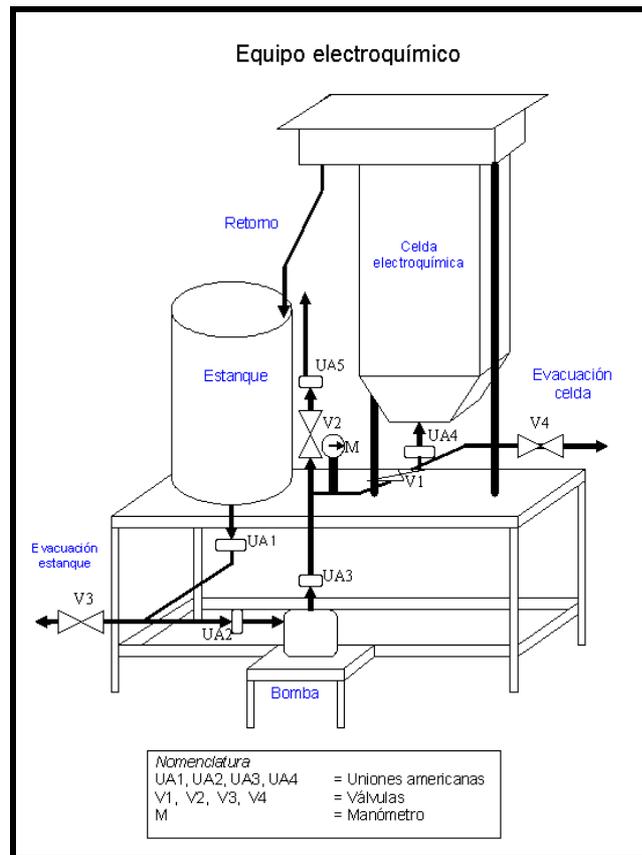


Ilustración 13: Diagrama Reactor electroquímico Piloto.

Al reactor ingresa agua que contiene cerca 3500[mg/l] de DQO (demanda química de oxígeno), y altos contenidos de metales por lo cual debe ser depurada para su posterior descargar al mar, para este efecto es importante conocer las exigencias de ambientales correspondientes.

**Normas ambientales,
Dictadas bajo la ley de bases de medio ambiente N° 19.300**

Tabla 10: Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas marinos dentro de la zona de protección litoral

Contaminante	Unidad	Expresión	Límite máximo permisible.
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,2
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000-70*
Índice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	60
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1,5
Fósforo	mg/L	P	5
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	10
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HCV	1
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	2
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,1
Níquel	mg/L	Ni	2
Nitrógeno Total	mg/L	NKT	50
PH	Unidad	pH	6,0 - 9,0
Plomo	mg/L	Pb	0,2
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	100
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Zinc	mg/L	Zn	5
Temperatura	°C	T°	30

El agua procesada logra reducir su cantidad de DQO a menos de 60[mg/l], este parámetro se relaciona directamente con la cantidad de hidrocarburos presentes en el residuo, se puede estimar que la cantidad de hidrocarburos totales es menor 10[mg/l], además de obtener valores bajo norma de zinc, plomo y vanadio, elementos considerados por el alto contenido inicial presente en el residuo.

8.7. Proceso de carga del subproducto.

Respecto al retiro y transporte del subproducto con propiedades similares al fuel-6 hasta el lugar final de disposición, el terminal cuenta con los procedimientos operativos para carga de camiones, instalaciones adecuadas al tipo de líquido a manejar y personal especializado en estas maniobras. Lo anterior permite entregar el subproducto en condiciones seguras y ambientalmente apropiadas al camión, el cual, luego de ingresar al Terminal, pasará por la romana Comercial para luego estacionarse en la denominada Isla de Carga 2, donde se cargará por gravedad con lanza de carga desde el estanque receptor. El llenado del camión se controlará directamente por inspección visual del Operador Oxiquim.



Ilustración 14: Isla de Carga de camiones.

La mencionada Isla de Carga está construida para contener un derrame completo de un camión de 30[m³], con conducción a cámara recolectora para su posterior recuperación. Adicionalmente, se cuenta con válvulas neumáticas de corte en la llegada al camión, las cuales cierran en caso de fallar el suministro de aire o bien si el camión no está eléctricamente aterrizado (detector electrostático).

Para la Gestión Administrativa del Negocio, se cuenta con procedimientos administrativos asociados al área de Despacho, que permiten un óptimo control de la carga que pasa por el Terminal.

8.8. Diagrama de la planta.

La ilustración 15, muestra la distribución de los equipos utilizados en la revalorización de los hidrocarburos y posterior tratamiento de las aguas con trazas de hidrocarburos.

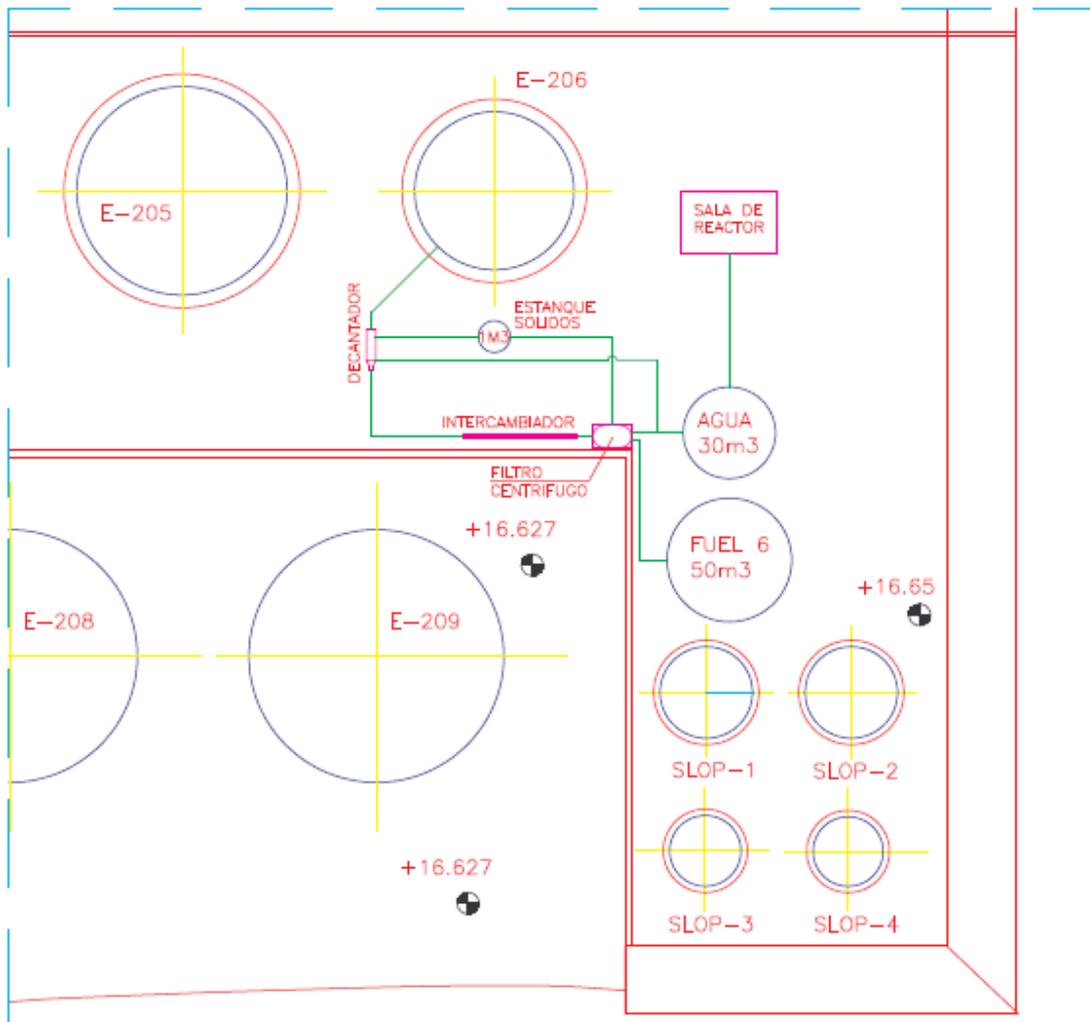


Ilustración 15: Layout Planta de Tratamiento y Revalorización

CAPÍTULO 9: DISEÑO REACTOR ELECTROQUÍMICO.

9. Diseño reactor electroquímico.

9.1. Introducción.

Tanto del proceso de decantación, como del proceso de separación centrífuga se obtiene un residuo acuoso con trazas de hidrocarburos y metales. Se han desarrollado numerosas alternativas y nuevas tecnologías para el tratamiento industrial de este tipo efluentes; tales como ultrafiltración, nano filtración, uso de carbones activos y tratamientos biológicos, sin embargo estos métodos suelen ser poco atractivos económicamente y muchas veces no remueven todos los contaminantes presentes en el residuo, debido a la variabilidad de especies encontradas en este.

En este contexto la electroquímica presenta una interesante y ecológica alternativa para tratamiento de residuos debido a:

- El ahorro energético que presentan estos procesos, pues comúnmente trabajan a temperatura ambiente.
- Buen performance, ya que la geometría de la celda puede ser diseñada para obtener la mayor eficiencia.
- Fácil control, debido a que la cinética del proceso está determinada por el potencial de trabajo, y/o la densidad de corriente, parámetros sencillos de ajustar.
- Exitosos resultados observados en la depuración de residuos provenientes de la industria del petróleo.
- Permitir un proceso de depuración que combine la oxidación electroquímica, junto con la electroflotación y electrodeposición.

En este capítulo se realizará el diseño de un reactor electroquímico capaz de depurar los contaminantes presentes en el flujo rico en agua obtenido de los procesos separación física, para este fin se contó con un reactor piloto, en el cual se realizaron las pruebas.

En este proceso la mayor importancia recae en la oxidación anódica, debido que por este medio se logra la depuración de orgánicos, sin embargo no se debe desconocer el efecto de la electroflotación y electrodeposición.

Para poder comprender que sucederá en la pruebas es importante conocer los procesos de electrooxidación, electroflotación y electroflotación.

- Electrooxidación: proceso en el cual se genera radicales hidroxilos por medio de energía eléctrica, los cuales permiten la reacción de combustión de los compuestos orgánicos.

- Electroflotación: es un proceso en el que se hacen flotar los contaminantes a la superficie del agua, por medio de burbujas de hidrogeno y oxígeno generada por gases provenientes de la electrolisis del agua.
- Electrodeposición: es el proceso en el cual por medio de atracción de cargas los metales son atraídos al cátodo, en este punto pueden pegarse en el cátodo, flotar o decantar.

9.2. Oxidación anódica de compuestos orgánicos en electrodos de óxidos metálicos.

Uno de los tratamientos más adecuados para la depuración de contaminantes altamente tóxicos, es la oxidación anódica directa, tanto para la degradación completa de los residuos orgánicos (combustión electroquímica) como para su transformación en contaminantes menos tóxicos en los cuales se puede realizar tratamiento biológico. En todos estos procesos es fundamental contar con materiales electródicos que posea una elevada eficiencia en eliminación-transformación de compuestos orgánicos a si como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica (Oxido de Titanio) y si es posible un bajo costo de producción.

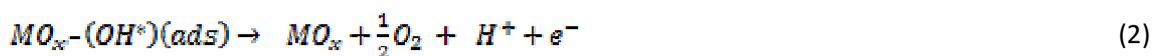
Los ánodos de oxido de titanio presentan una elevada eficiencia en la oxidación no selectiva de un buen número de componentes orgánicos, si se compara con óxidos metálicos de platino u otros metales. Si se quiere proponer un modelo adecuado para comprender este tipo de procesos se debe tener en cuenta también la reacción competitiva que se produce durante la oxidación anódica del compuesto orgánico, que es la generación de oxígeno.

La primera etapa del mecanismo de oxidación implica una transferencia monoeléctronica y la adsorción de un radical OH^* en una superficie activa del electrodo.



Las etapas siguientes dependen de la naturaleza del electrodo utilizado y de su afinidad por la especie adsorbida (OH^*). En este punto se puede identificar dos tipos de mecanismos dependiendo si el oxígeno se encuentra (a) Fisisorbida o (b) quimisorbida en la capa de óxidos.

(a) Si el radical hidroxilo se encuentra fisisorbido en un sitio electroactivo del electrodo, el siguiente paso es la oxidación electroquímica del mismo para dar oxígeno.



La producción de oxígeno por esta vía no está influida por la naturaleza química de la superficie del electrodo, debido a que el electrodo no sufre modificación durante la reacción de transferencia de electrones, aunque proporciona un sitio de adsorción física al radical OH^* se denomina estos electrodos como electrodos “No activos”.

(b) Si el radical hidroxilo se encuentra quimisorbido. Se produce la reacción electroquímica de un sitio activo del electrodo que se combina con el radical OH^* . Este sitio sufre una sobreoxidación y la reacción electroquímica que se produce es:



La producción de oxígeno se produce por la reducción del sitio electroactivo sobreoxidado al estado de oxidación inicial con la producción simultánea de oxígeno:



Se puede observar que la naturaleza del electrodo influye fuertemente en la reacción de producción de oxígeno y es por ello que estos electrodos se denominan “Activos”

En la práctica todos los ánodos de óxidos metálicos exhiben un comportamiento mixto donde ambos mecanismos tiene lugar simultáneamente, ya que en los denominados electrodos “ No activos” se pueden presentar defectos en la superficie y sitios parcialmente oxidados, mientras que en el caso de de los electrodos “activos” no se puede excluir la formación de radicales fisisorbidos.

Una vez realizada esta clasificación de los electrodos de óxidos metálicos, en la oxidación anódica de compuestos orgánicos se debe considerar los dos tipos de intermedios propuestos para la reacción de producción de oxígeno en un mecanismo que explique la oxidación de compuestos orgánicos en estas condiciones. Así durante la producción electroquímica de oxígeno de una disolución acuosa que contiene compuestos orgánicos(R) puede suceder:

(a) Si el electrodo es “no activo”, los radicales hidroxilos pueden combinarse entre sí para producir oxígeno o pueden reaccionar con una molécula de compuesto orgánico presente en

disolución. Este tipo de reacción se da a elevados sobre potenciales y la generación de radicales OH^* en elevada concentración favorece la oxidación no selectiva del orgánico, para dar principalmente CO_2 :



- (b) En electrodos “Activos” el potencial de oxidación electroquímico alcanzado es menor y cada sitio sobre oxidado puede reducirse para dar oxígeno o si las inmediaciones se encuentra algún compuesto orgánico, se puede dar la reacción de oxidación del compuesto. El producto final obtenido, en este caso dependerá de la naturaleza química del electrodo, pero cabe esperar una oxidación selectiva, causada por el mediador metálico.



La Ilustración 16 representa el proceso de oxidación anódica en electrodos de óxidos metálicos.²³

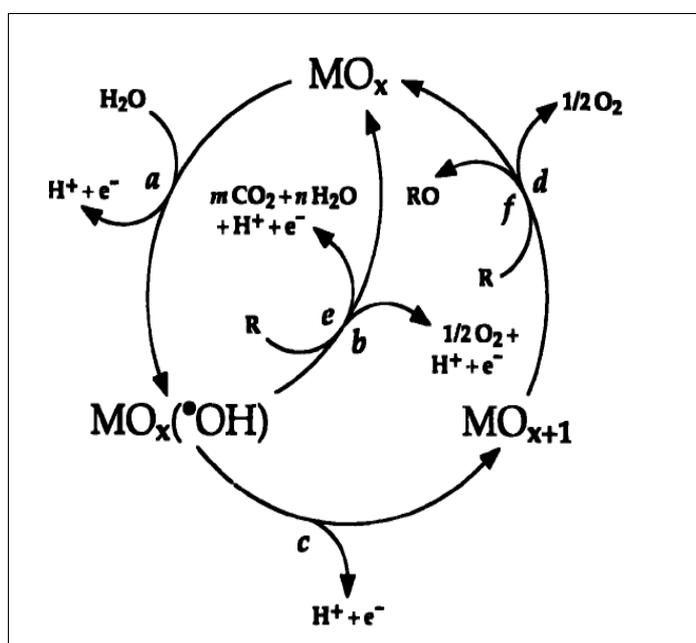


Ilustración 16: “Esquema de oxidación de compuestos orgánicos simultánea a la producción electroquímica de oxígeno en ánodos de óxidos metálicos”(a) formación de radicales OH^* adsorbidos, (b) producción de oxígeno por oxidación electroquímica de especies OH^* , (c) formación de un sitio activo con estado de oxidación superior por oxidación

²³ Carlos Sánchez, (2004) “Distintos usos de Dióxido de carbono en Síntesis electroquímica” Tesis Doctoral Universidad Alicante, Capítulo 3.

electroquímica del radical OH^* (d) producción de oxígeno por descomposición química del sitio con estado de oxidación superior, (e) Combustión del orgánico por radicales OH^* fisisorbidos, (f) oxidación química del compuesto orgánico en un sitio con estado de oxidación superior.

9.3. Modelo Teórico para la oxidación anódica de compuestos orgánicos en metales de óxidos metálicos, propuesto por Comninellis.

El material del electrodo es claramente un parámetro importante en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos, debido a que tanto el mecanismo como y el producto de una reacción anódica son dependientes del material del ánodo.

Se puede distinguir dos mecanismos diferentes para la oxidación de orgánicos.

- Oxidación Directa: sucede en electrodos electrocatalíticos como el platino.
- Oxidación Indirecta: ocurre por medio de mediadores de superficie, los cuales se producen en la superficie del ánodo y están en continua generación, comúnmente se usan electrodos de óxidos de metales en este tipo de oxidación.

Recientemente se ha visto que en algunos ánodos, la oxidación de orgánicos puede ocurrir solo bajo condiciones de simultáneas de generación de O_2 . Se ha propuesto un mecanismo generalizado en el que se completa la oxidación de orgánicos a CO_2 en *electrodos no activos* (electrodos que no participan en la oxidación) debido a la formación de radicales hidroxilos (por ejemplo ánodos de PbO_2 y SnO_2) y una oxidación selectiva ocurrida en electrodos activos (electrodos que participan en la oxidación) debido a la formación de altos óxidos (por ejemplo ánodo de IrO_2)

9.3.1. Modelado de oxidación anódica.

- Suposiciones y esquema de reacciones químicas.

Se asume cuatro diferentes suposiciones al desarrollar el modelo descriptivo de la oxidación de orgánicos (R) en un ánodo de óxido metálico (MO_x) con generación simultánea de oxígeno.

1. Las mismas especies activas (MO_{x+1}) son envueltas en oxidación orgánica y generación del oxígeno.
2. No hay absorción química de orgánicos en el ánodo.

3. La reacción de oxidación orgánica es de primer orden respecto al orgánico y a las especies activas de MO_{x+1} .
4. La reacción de evolución de oxígeno es de primer orden con respecto a MO_{x+1} .

Este modelo envuelve 3 diferentes reacciones:

Primera reacción, la electroquímica dirige la formación de las especies activas (MO_{x+1}) por la descarga del agua. (Ecuación 7)



La especie MO_{x+1} es considerada la especie activa responsable tanto de la oxidación orgánica como de la generación de oxígeno, así hay una competencia entre la reacción de oxidación de orgánicos (ecuación 8) y la relación que da lugar a la generación de oxígeno. (Ecuación 9).



Esas reacciones toman lugar en la oxidación del orgánico y la generación del oxígeno junto con la regeneración del óxido metálico MO_x , que es oxidado a un estado más alto MO_{x+1} , de acuerdo a la reacción (7), como se puede observar en la ilustración 17.

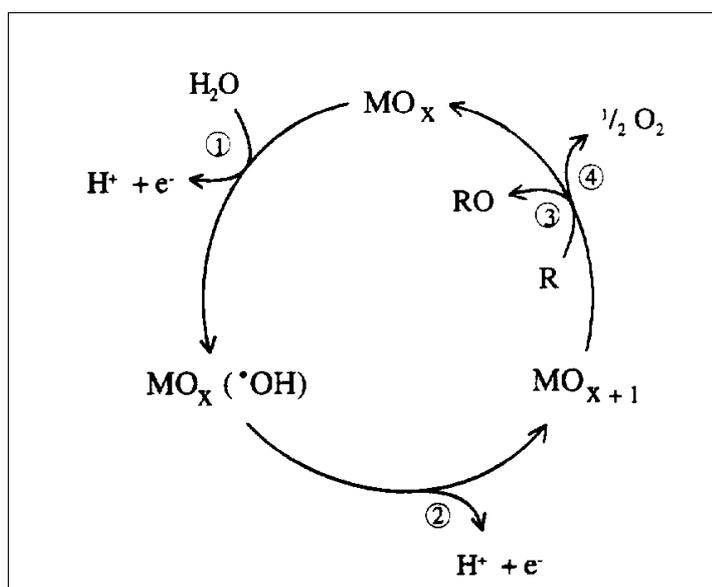


Ilustración 17: Esquema de la oxidación electroquímica de orgánicos en ánodos oxidados formando un alto oxido. (1) Descarga de H₂O, (2) Formación del alto oxido (3) oxidación de orgánicos (4) Generación de O₂.

9.3.2. Cinética.

La velocidad de formación de las especies activas (MO_{x+1}) pueden escribirse como la ecuación (10):

$$r_0 = \frac{i}{z \cdot F} \quad (10)$$

Donde

i es la densidad de corriente (Am⁻²), z el número de electrones involucrados, F la constante de Faraday (Cmol⁻¹).

La velocidad de oxidación de los orgánicos (mol m⁻²s⁻¹) puede ser descrita por la ecuación (11).

$$r_1 = K_1 \cdot \theta \cdot \Gamma_s \cdot C_R^E \quad (11)$$

Donde K_1 es la constante de velocidad de la reacción de oxidación orgánica (m³mol⁻¹ s⁻¹), θ la superficie de circulación (-), Γ_s la concentración de saturación de esa especie (mol m⁻²) C_R^E la concentración de orgánicos en electrodo (mol m⁻³).

La generación de oxígeno es representada por la siguiente ecuación:

$$r_2 = K_2 \cdot \theta \cdot \Gamma_S \quad (12)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de la reacción de generación de oxígeno (s^{-1})

Existen dos limitantes basadas en las tres cinéticas diferentes:

Caso 1: Si las reacciones (8) y (9) son relativamente lentas para la difusión de orgánicos hacia el ánodo, se puede considerar que la concentración de orgánicos en el electrodo es igual a la concentración bulk:

$$C_R^E = C_R^S$$

Asumir este estado permite escribir:

$$r_0 = r_1 + r_2 \quad (13)$$

A partir de la ecuación (13) y la velocidad de reacción (10), la expresión para la superficie de circulación (θ) de MO_{x+1} puede escribirse como:

$$\theta = \frac{i}{z \cdot F \cdot \Gamma_S (K_1 C_R^S + K_2)} \quad (14)$$

Esta expresión muestra que la superficie activa (θ) de MO_{x+1} se incrementa linealmente con la amplitud de corriente y depende de la morfología del ánodo (Γ_S). Bajo condiciones experimentales fijas (corriente y ánodo) la superficie activa puede variar de 0 a 1, $\theta \rightarrow 0$ si la cinética de oxidación de orgánicos y/o generación de oxígeno es lenta y $\theta \rightarrow 1$ si la cinética de oxidación de orgánicos y/o generación de oxígeno es rápida.

La eficiencia de corriente (η) para la reacción de oxidación orgánica, se puede expresar como una relación de velocidades de reacciones:

$$\eta = \frac{r_1}{r_1 + r_2} \quad (15)$$

Esa eficiencia de corriente puede escribirse usando las ecuaciones (11), (12), y (15) como:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_1 C_R}} \quad (16)$$

La relación anterior puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{1}{C_R} \quad (17)$$

Por esto si el inverso de la eficiencia de la corriente se dibuja como una función de la inversa de la concentración de orgánicos se obtiene una línea recta, cuya pendiente corresponde a la relación de las constantes de velocidades $\frac{K_2}{K_1}$.

Esa relación la cual tiene unidades de concentración (mol m^{-3}), depende de la reactividad de los compuestos orgánicos a oxidar (K_1) y la naturaleza del par redox en la superficie del ánodo (K_2), la relación $\frac{K_2}{K_1}$ puede ser determinada experimentalmente utilizando la relación (11) para la medición de eficiencias de corrientes para oxidación orgánica a diferentes concentraciones bulk, la eficiencia de corriente puede ser medida por medio de dos formas, mediante la medición de la generación de oxígeno o analizando el producto de la oxidación, el gráfico 17 corresponde a la representación gráfica de la ecuación (17) para diferentes valores de la relación $\frac{K_2}{K_1}$.

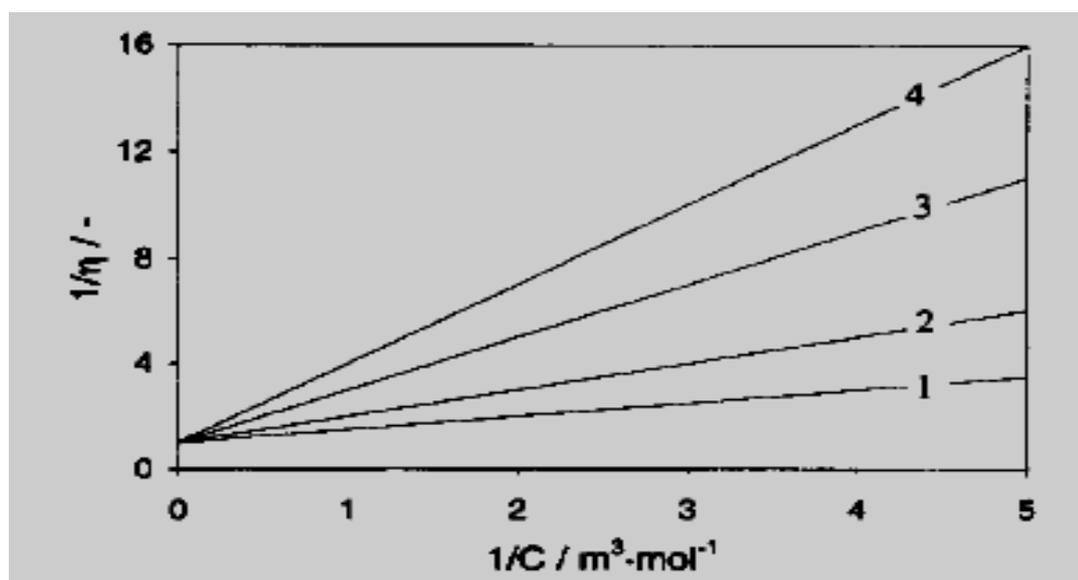


Gráfico 17: Variaciones de la inversa de la eficiencia de corriente con la inversa de concentraciones de orgánicos para diferentes $\frac{K_2}{K_1}$. 1. $\frac{K_2}{K_1} = 0,5 \text{ mol m}^{-3}$, 2. $\frac{K_2}{K_1} = 1 \text{ mol m}^{-3}$, 3. $\frac{K_2}{K_1} = 2 \text{ mol m}^{-3}$, 4. $\frac{K_2}{K_1} = 3 \text{ mol m}^{-3}$.

Para un material de electrodo dado (K_2) la relación K_2/K_1 expresa la reactividad de la oxidación orgánica, la reactividad de la oxidación orgánica en un ánodo dado decrece con el incremento de la relación K_2/K_1 . De igual forma para un compuesto orgánico dado (K_1 fijado) la relación K_2/K_1 expresa la reactividad del ánodo con respecto a la oxidación del compuesto orgánico.

Caso 2: Ahora se considerará la concentración de polarización, la concentración del componente orgánico en el electrodo es más baja que la concentración bulk. ($C_R^E < C_R^S$) En este estado, la velocidad de transferencia de masa es igual a la velocidad de oxidación del compuesto orgánico.

$$K_m(C_R^E - C_R^S) = K_1' C_R^E \quad (18)$$

Donde K_m es el coeficiente de transferencia de masa (m s^{-1}) y $K_1' = K_1 \theta \Gamma_S$ (m s^{-1}).

A partir de la ecuación (18), se puede obtener una relación entre la concentración del compuesto orgánico en el electrodo y la concentración bulk :

$$C_R^E = \frac{C_R^B}{1+\phi} \quad (19)$$

Con:

$$\phi = \frac{K_2}{K_1} \quad (20)$$

El parámetro adimensional Φ expresa la relación entre la velocidad de reacción química (ecuación 8) y la relación de transferencia de masa (difusión). Cuando este parámetro es igual a cero, no hay límites de difusión y la situación corresponde a la lo descrito en el caso 1.

La eficiencia de corriente para oxidación orgánica considera que la concentración de polarización esta dada por una relación similar a la ecuación (16), Pero la concentración de compuestos orgánicos en el electrodo pude ser expresada como una función de la concentración bulk usando las ecuación (19):

$$\eta_d = \frac{1}{1 + \frac{K_2(1+\phi)}{K_1 C_R^B}} \quad (21)$$

La ecuación (21) se puede escribir también en una forma en la cual la inversa de la eficiencia de corriente varía linealmente con la inversa de la concentración orgánica bulk:

$$\frac{1}{\eta_d} = 1 + \frac{K_2}{K_1} (1 + \phi) \cdot \frac{1}{C_R^B} \quad (22)$$

Una comparación entre la ecuación (17) y la (22) muestra que el control de la difusión en la reacción incrementa la pendiente de la línea por un factor $(1+\Phi)$ sin modificación del intercepto. La pendiente de la línea descrita por la ecuación (16) puede ser determinada experimentalmente de forma similar al caso 1.

El Gráfico 18 muestra una representación esquemática de la ecuación (22) a una relación dada $\frac{K_2}{K_1}$, para diferentes valores del parámetro Φ .

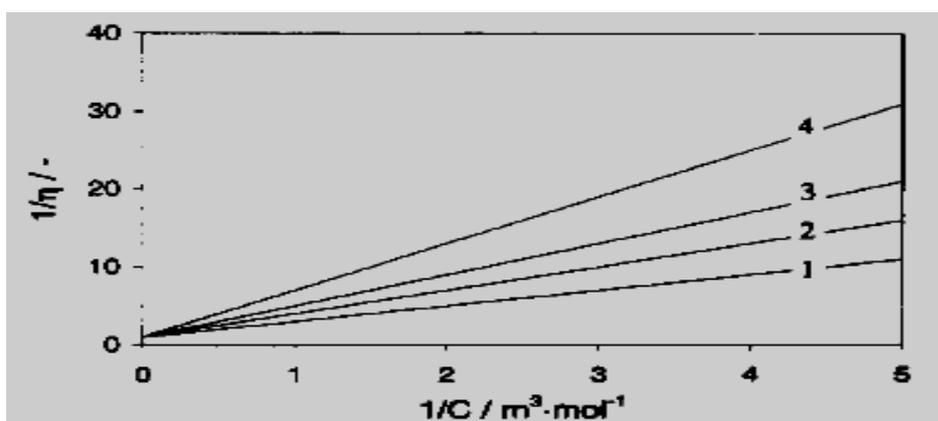


Gráfico 18: Variación de la inversa de la corriente efectiva con la inversa de la concentración de orgánicos para una determinada relación de $\frac{K_2}{K_1}$, y diferentes valores de Φ , (1) $\Phi=0$, (2) $\Phi=0,5$, (3) $\Phi=1$, (4) $\Phi=2$.

Se puede definir un nuevo parámetro λ dado la relación entre la velocidad de generación de oxígeno y la velocidad de reacción del orgánico.

$$\lambda = \frac{K_2}{K_1 \cdot C_R^E} \quad (23)$$

Bajo condiciones donde la difusión es el factor controlante:

$$\lambda_d = \frac{K_2}{K_1 \cdot C_R^E} = \lambda(1 + \phi) \quad (24)$$

Si la transferencia de masa a través del electrodo es más rápida que la reacción de oxidación orgánica, el parámetro Φ tiende a cero y $\lambda_d = \lambda$.

Para medir cuanto se redujo la eficiencia debido a la concentración de polarización, se define la cantidad de ϵ , llamada factor de eficacia.

$$\epsilon = \frac{\text{corriente efectiva experimental (caso II)}}{\text{corriente efectiva teórica (caso I)}} \quad (25)$$

A partir de las relaciones (17), (22) y (23) el factor de eficacia puede ser dado por:

$$\epsilon = \frac{\eta_d}{\eta} = \frac{1 + \lambda}{1 + \lambda \cdot (1 + \phi)} \quad (26)$$

El factor de eficacia varía desde 0 a 1.

Si $\Phi=0$, la reacción de transferencia de masa desde la solución bulk, al electrodo es más rápida que la reacción de oxidación y el factor de eficacia es igual a 1.

Por otro lado, si $\Phi=\infty$, la oxidación de reacción del orgánico es mucho más rápida que la transferencia de masa y el factor de eficacia tiende a 0.

En el Gráfico 19, el factor de eficacia está dado para diferentes valores de λ .²⁴

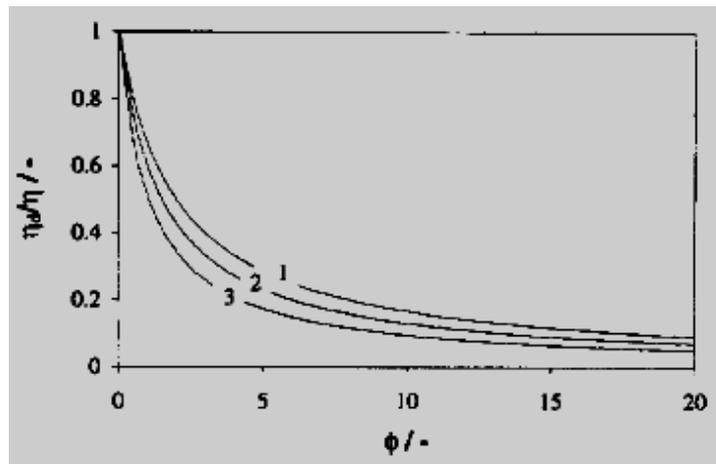


Gráfico 19: Factor de eficacia como una función de Φ para distintos valores de λ , (1) $\lambda=1$, (2) $\lambda=2$, (3) $\lambda=20$.

9.3.3. Optimización de costos.

Para encontrar la corriente óptima se realiza el siguiente análisis:

$$\Delta V_{total} = V_0 + \sum_{j=1}^n |n_j| + R_{eff} * i \quad (27)$$

$$V_0^* = V_0 + \sum_{j=1}^n |n_j| = cte. \quad (\text{No hay dependencia de } i) \quad (28)$$

Debido a que los n_j son pequeños se puede simplificar:

²⁴ Simond O., Schaller V., Cominellis Ch. (1997) Electrochimica Acta 42 :2009

$$\Delta V_{total} = V_0^s + Reff * t \quad (29)$$

$$K[\$] = a * A * t \quad (30)$$

Donde:

$i =$ Corriente (A)

$V =$ Voltaje de celda (V)

$A =$ Area (m²)

$t =$ Tiempo necesario para la degradación. (s)

$j =$ densidad de Corriente $\left(\frac{A}{m^2}\right)$

Sea:

$a \left[\frac{\$}{m^2 * s}\right] =$ Costo del electrodo y su vida útil

$b =$ Costo de energía $\left[\frac{\$}{wh}\right]$

$$b' = \frac{b}{3600}$$

Se tiene:

$$C^1 = a * A * t \text{ [\$]} \quad (31)$$

$$C^2 = \Delta V_{total} * i * \frac{t}{3600} * b \text{ [\$]} = (V_0^s + Reff * i^2 * t * b' \quad (32)$$

Luego de la ecuación (5) y (6) se obtiene:

$$C_{TOT} = a * A * t + v_0^s * i * t * b' + Reff * i^2 * t * b' \quad (33)$$

Siendo el tiempo equivalente a:

$$t = \frac{z * F * M}{n_i * PM * i} \rightarrow \text{Ecuación de Faraday}$$

Por lo tanto reemplazando la ecuación de Faraday en la ecuación 33, se tiene la siguiente expresión de costo:

$$C_{TOT} = \frac{z \cdot F \cdot M}{n_i \cdot PM \cdot i} [a \cdot A + V_0^* \cdot i \cdot b' + Reff \cdot i^2 \cdot b'] \quad (34)$$

$$C_{TOT} = \frac{z \cdot F \cdot M}{n_i \cdot PM} \left[\frac{a \cdot A}{i} + V_0^* \cdot b' + Reff \cdot i \cdot b' \right] \quad (35)$$

Para la resolución de la ecuación (35) se pueden plantear dos casos, estos son los siguientes:

- **Caso 1**

Si n_i es independiente de la corriente i

$$C_{TOT} = \frac{z \cdot F \cdot M}{n_i \cdot PM} \left[\frac{a \cdot A}{i} + V_0^* \cdot b' + Reff \cdot i \cdot b' \right] \quad \partial / \partial i \quad (36)$$

$$\frac{dC_{TOT}}{di} = \frac{z \cdot F \cdot M}{n_i \cdot PM} \left[\frac{-a \cdot A}{i^2} + Reff \cdot b' \right] = 0 \quad (37)$$

$$\frac{-a \cdot A}{i^2} = Reff \cdot b' \quad \rightarrow \quad i^2 = \frac{a \cdot A}{Reff \cdot b'}$$

$$i_{opt} = \sqrt{\frac{a \cdot A}{Reff \cdot b'}} \quad (38)$$

- **Caso 2**

Pero es preciso considerar que n_i es independiente de i

$$n_i = f(i)$$

$$C_{TOT} = \frac{z \cdot F \cdot M}{PM} \cdot \frac{1}{n_i} \cdot \left[\frac{a \cdot A}{i} + V_0^* \cdot b' + Reff \cdot i \cdot b' \right] \quad (39)$$

Se considera despreciable el término $V_0^* \cdot b'$, ya que es mucho menor los otros términos de la ecuación 39.

$$C_{TOT} = \alpha * \frac{1}{n_i} * \left[\frac{\alpha \cdot A}{i} + Reff * i * b' \right] \quad (40)$$

$$\frac{dC_{TOT}}{dt} = \alpha \left[\frac{1}{n_i} \left[Reff * b' - \frac{\alpha \cdot A}{i^2} \right] + \left[\frac{\alpha \cdot A}{i} + Reff * i * b' \right] * \frac{-1}{(n_i)^2} * \frac{dn_i}{dt} \right] \quad (41)$$

$$0 = \left[\frac{Reff * b' * i^2 - \alpha \cdot A}{i^2} + \frac{Reff * b' + \alpha \cdot A}{i} * \frac{-1}{n_i} * \frac{dn_i}{dt} \right] \quad (42)$$

$$0 = \left[\frac{Reff * b' * i^2 - \alpha \cdot A}{i} - \frac{1}{n_i} * \frac{dn_i}{dt} * (A * \alpha + Reff * i^2 * b) \right] \quad (43)$$

$$\frac{Reff * b' * i^2 - \alpha \cdot A}{\alpha \cdot A + Reff * i^2 * b} = i * \frac{1}{n_i} * \frac{dn_i}{dt} \quad (44)$$

$$\frac{Reff * b' * i^2 - \alpha \cdot A}{\alpha \cdot A + Reff * i^2 * b} = \frac{d \ln(n_i)}{d \ln i} \quad (45)$$

En relación a estas ecuaciones se obtiene la ecuación de la corriente óptima²⁵:

$$i_{\text{optimo}} = \sqrt{\frac{(\alpha \cdot A)(1 + \Delta)}{(Reff * b')(1 - \Delta)}} \quad (46)$$

9.4. Modelo Cinético

El modelo de flujo de la celda puede aproximarse a un reactor de flujo pistón (PFR). Análogamente, los tanques de recirculación pueden ser de agitación continua (CSTR). Partir de este comportamiento es posible construir un modelo teórico del sistema (Ilustración 18) que permita predecir la concentración.²⁶

²⁵ Thomas Z. Fahidy(1985) " Principles of electrochemical Reactor Analysis", Elsevier Science Ltd (March 1985

²⁶ Frank Walsh, (1993) "A First Course in Electrochemical Engineering", Published by the Electrochemical Consultancy, UK

A continuación se muestra un esquema que representa la circulación de la solución del electrolito que contiene los agentes contaminadores orgánicos en todas partes del compartimiento anódico y su tanque de mezcla.

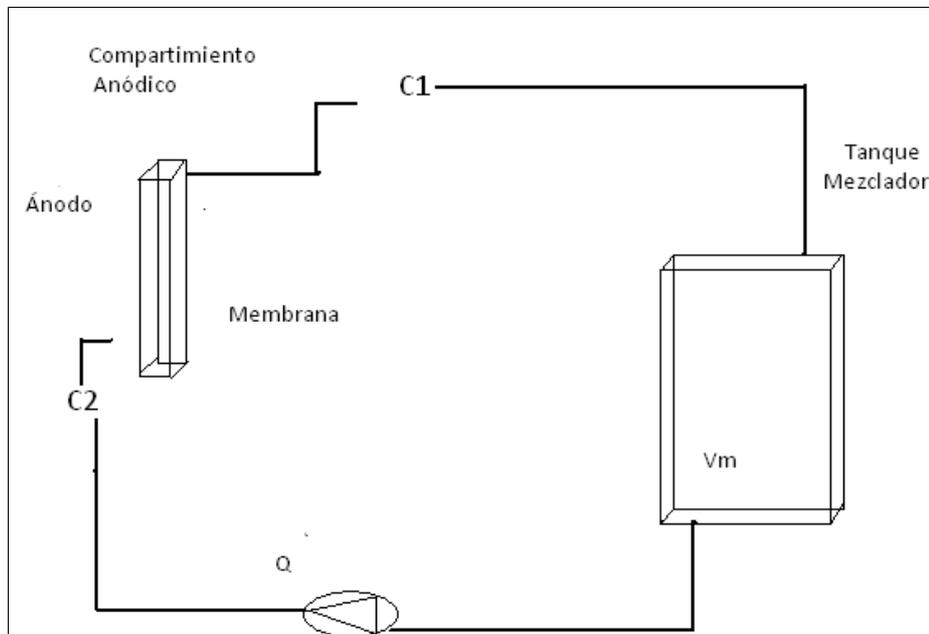


Ilustración 18: Esquema de Circulación electrolito

Se supone que la ecuación cinética es de Primer Orden.²⁷

Para el cálculo de la constante cinética (k_m) se considera la ecuación, que se obtuvo al analizar el comportamiento del reactor especificado en la ilustración 18, el cual presenta un comportamiento Semibatch.

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\tau \left(\frac{K_m A}{V_M \alpha} \right)} \quad (47)$$

Donde:

V_m = Volumen del estanque (m^3)

²⁷ 11. C. Carlesi. D. Fino, (2007) "Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters" Elsevier Science Itda. Applied Catalysis B; Environmental 70 (479-487)

K_m = Constante cinética (m/s)

A = Área del Estanque (m²)

Q = Caudal (m³/s)

Considerando:

$$\alpha = 1 - \frac{K_m A}{Q}$$

(48)

$$k = \frac{K_m A}{V_m \alpha} \tag{49}$$

Aplicando logaritmo natural sobre la ecuación (47), se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -t * \frac{K_m A}{V_m \alpha} \tag{50}$$

9.5. Diseño de experimento.

Hipótesis:

Es posible depurar las aguas de residuos de sentina obtenidas del tratamientos primario que contienen trazas de hidrocarburos mediante el uso de un reactor electroquímico.

Variable independiente:

Densidad de corriente.

Tratamiento:

La solución a tratar corresponde a una muestra obtenida de la separación primaria del residuo de sentina realizada en la planta de tratamiento Crowan ubicada en San Antonio.

El procedimiento será el siguiente: se tomará 200[ml]de muestra y se diluirán en 5800[ml] de agua destilada, esto para poder aprovechar de la mejor forma la cantidad de muestra conseguida, y facilitar la medición de distintos parámetros.

Se realizara pruebas a diferentes corrientes 6A, 5A, 4A, 3A y 2A, cada una de ellas durará 2 horas, y se extraerán muestras cada 15 minutos, manteniendo la temperatura constante.

Posteriormente a cada muestra se medirá color, DQO, Zinc y Plomo.

9.6. Descripción del equipo.

- Celda electroquímica.

La celda electroquímica está formada por dos ánodos de dióxido de titanio y dos cátodos de acero inoxidable los cuales poseen las siguientes características

Ánodo:

Tabla 11: Descripción ánodo.

Material	TiO ₂
Espesor	1 mm
Largo	60 cm
Ancho	15 cm

Cátodo:

Tabla 12: Descripción Cátodo.

Material	Acero Inoxidable
Espesor	1,5 mm
Largo	60 cm
Ancho	15 cm

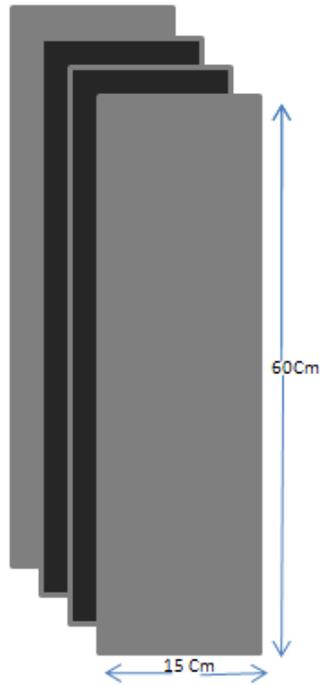


Ilustración 19: Disposición de la celda.

Como se puede observar en la ilustración 19, en la celda se ubican los dos ánodos de óxido de titanio en el centro y en los extremos los dos cátodos de acero.

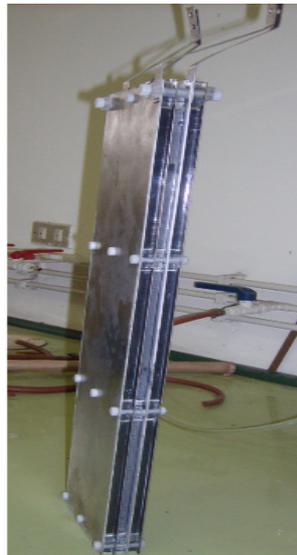


Ilustración 20: Celdas electroquímicas.

- Estanque de almacenamiento con serpentín: Estanque cilíndrico donde se acumula el afluente a tratar y donde se recibe después de pasar por el reactor, este estanque tiene una capacidad de 47.85 (l), midiendo de 59.5 (cm) altura y 32 (cm) de diámetro, además cuenta con un serpentina para enfriar el fluido almacenado con la finalidad de mantener la temperatura constante.



Ilustración 21: Estanque acumulador.

- Bomba: El equipo cuenta además con una bomba de 0.5 Hp, la que permite la recirculación, además de favorecer la electroxidación al generar un flujo turbulento con un Reynolds de 5202,5 .



Ilustración 22: Bomba centrífuga.

- Fuente de Poder: Equipo encargado de entregar la corriente necesaria a las celdas.



Ilustración 23: Fuente de poder.

9.7. Experimental.

9.7.1. Obtención y preparación de muestras:

Las muestras de aguas con trazas de hidrocarburos se obtuvieron de la planta de tratamiento de sentinas y revalorización de hidrocarburos Crowan (San Antonio, Valparaíso, Chile) en esta planta los residuos de sentina son separados por medio de un decantador y un separador centrifugó, obteniéndose 2 efluentes; un combustibles similar al Fuel-6 y agua con trazas de hidrocarburos.

Se tomo 200ml de muestra y se diluyo en 5800 ml de agua destila, esta dilución se repitió para las distintas densidades de corriente analizadas.

9.7.2. Procedimiento:

Se carga el estanque de acumulación con los 200ml de muestra y 5800 de agua destilada, se extra una muestra inicial en tiempo 0 , se pone en marcha la bomba, se enciende la fuente de poder, y se toman muestras cada 15 minutos por un periodo de 2 horas. Paralelo a esto se mide la temperatura por medio de una termocupla con la finalidad de mantenerla constante, en caso de que al temperatura comience a subir se dará uso al serpentín para enfriamiento.

Se realiza este procedimiento para distintas corrientes 6A, 5A, 4A, 3A y 2A.

9.7.3. Medición de muestras:

A cada una de las muestras tomadas se les midió el parámetro color por medio del método “*APHA Platinum Cobalt Color Scale*”.

A las muestras obtenidas en tiempo 0 , 60, 120 minutos a distintas corrientes se les midió DQO por medio del método “*Digestion*” y a las obtenidas 0, 45, 120 min Zinc por el método “*Zicon*”.

9.8. Resultados.

- Color.

Se realizaron pruebas a distintas corrientes, de las cuales se extrajeron muestras cada 15 min partiendo por la muestra en tiempo 0, luego se les analizo color por medio del método” *APHA Platinum Cobalt Color Scale*”.

Tabla 13: Resultados parámetro color.

Tiempo	6A	5A	4A	3A	2A	2A flotación
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
15,00	0,92	0,96	0,96	0,94	0,96	0,91
30,00	0,85	0,88	0,81	0,91	0,90	0,77
45,00	0,74	0,83	0,77	0,85	0,86	0,69
60,00	0,56	0,71	0,77	0,78	0,82	0,64
75,00	0,46	0,59	0,77	0,67	0,72	0,67
90,00	0,38	0,48	0,60	0,61	0,72	0,54
105,00	0,34	0,46	0,56	0,61	0,63	0,54
120,00	0,27	0,39	0,50	0,56	0,59	0,51

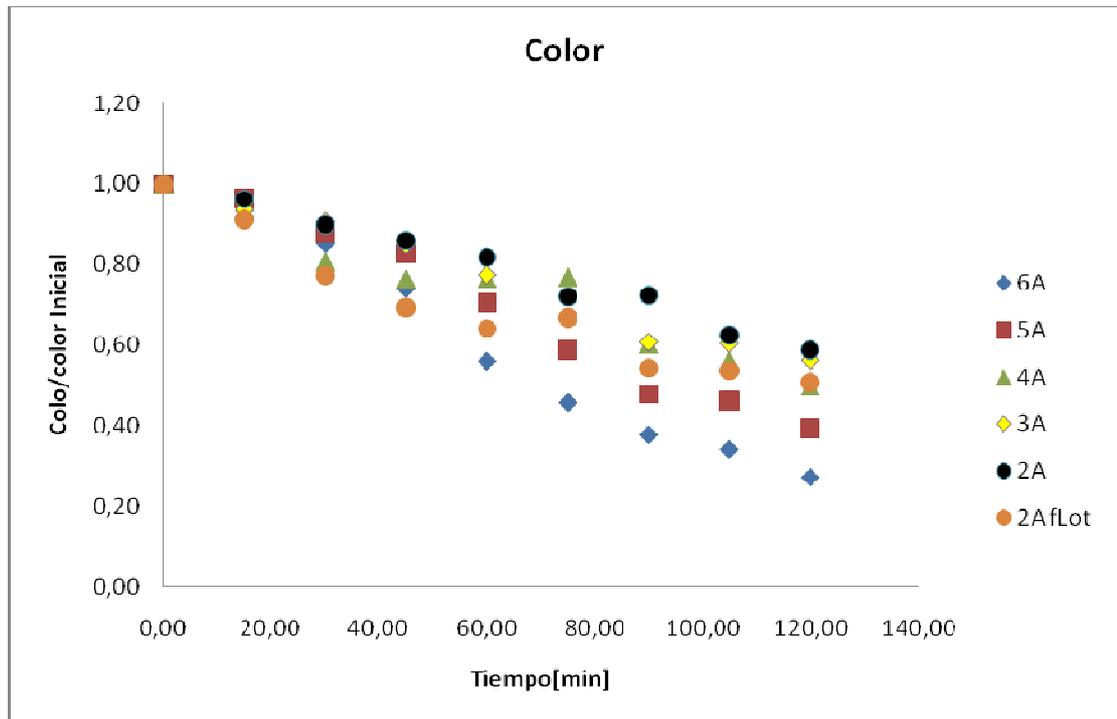


Gráfico 20: Color V/S Tiempo.

Se puede observar en el Gráfico 20 que el parámetro color disminuyo con el tiempo observándose un baja más significativa a mayor intensidad de corriente, también se puede observar que al añadir electroflotación al proceso este mejora considerablemente obteniéndose mejores eficiencias con menor densidad de corriente.

- Zinc:

Se analizaron las muestras tomadas en tiempo 0, 45 y 120 minutos, a distintas intensidades de corrientes, por el método "Zicon", Los resultados se obtuvieron resultado en [mg/l]

Tabla 14: Resultados parámetro zinc.

Tiempo (min)	6A	5A	4A	3A	2A
0	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
45	0,08	0,15	0,25	0,2	0,27
120	0,08	0,09	0,44	0,1	0,2

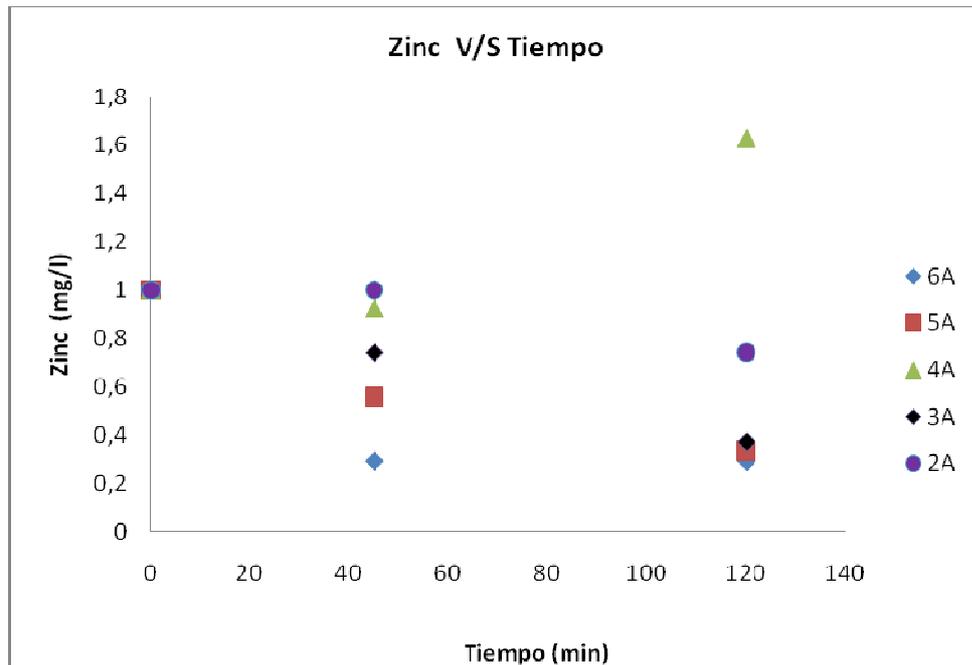


Gráfico 21: Zinc V/S Tiempo.

Se puede observar en el Gráfico 21, la disminución de la cantidad de Zinc en el tiempo y como esta varía de acuerdo a la intensidad de corriente, encontrándose mejores resultados mayor densidad de corriente.,

- DQO.

Se analizaron las muestras obtenidas en 0,30, 60 ,90 y 120 minutos a distintas intensidades de corrientes por medio del método “Digestion”

Tabla 15: Resultados parámetro DQO (mg/l)

Tiempo	6A	5A	4A	3A
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30,00	0,85	0,85	0,87	0,91
60,00	0,63	0,65	0,67	0,72
90,00	0,61	0,63	0,65	0,71
120,00	0,61	0,63	0,65	0,71

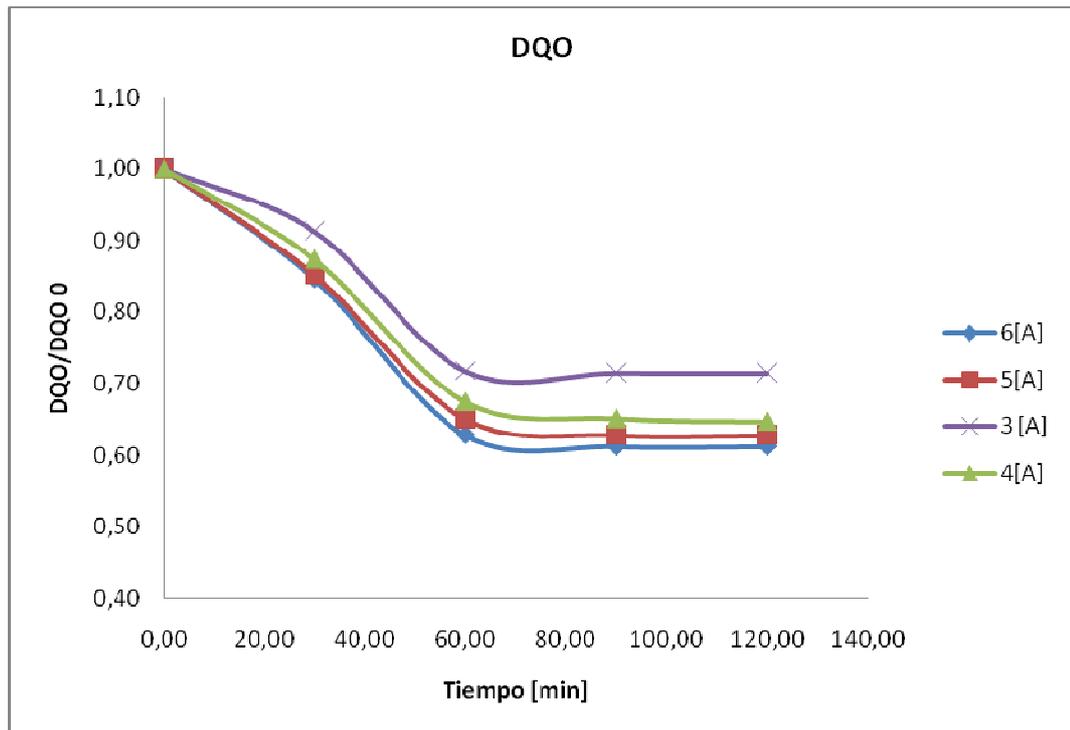


Gráfico 22: DQO V/S tiempo.

Al igual que en los parámetros medidos anteriormente, se puede observar en el gráfico 22 la disminución de DQO en el tiempo, y como esta mejora a mayores intensidades de corriente, es importante también considerar el comportamiento de este gráfico en el cual en los primeros 60 minutos se observa un gran disminución del parámetro medido, y los minutos siguientes la depuración resulta mas lenta, este fenómeno se puede atribuir a que las cadenas de carbonos presentes en los hidrocarburos inicialmente son mas largas lo cual facilita la reacción, en cambio las a las cadenas de hidrocarburos en medio del proceso. producto de la degradación, poseen menor cantidades de carbonos, por lo cual el proceso se hace más lento.

- Voltaje.

Por medio de la fuente de poder se obtuvo las variaciones de voltaje para cada corriente.

Tabla 16: Medición de voltaje.

Tiempo	6A	5A	4A	3A	2A
0	10,9	9,7	6,3	5,1	4,6
15	10,8	9,6	6,5	5,1	5,2
30	11,3	9,6	6,5	5,2	4,6
45	11,3	9,8	6,4	5,3	4,6
60	11,4	9,9	6,4	5,3	4,7
75	11,6	9,9	6,4	5,3	4,7
90	11,7	10	6,4	5,3	4,7
105	11,7	10,4	6,4	5,3	4,7
120	12	10,5	6,5	5,4	4,7

En la tabla 16, se puede observar que los mayores voltajes se obtienen a mayores densidades de corriente, además el voltaje aumenta en el tiempo, dentro de un rango de 1,1 [V]

9.9. Análisis de Datos

9.9.1. Análisis de DQO

Se analizará el funcionamiento de reactor basados en el comportamiento de DQO, debido su importancia en la depuración de de residuos.

Antes de observar los gráficos es importante mencionar que en el ajuste intervienen dos comportamientos:

- Depuración de hidrocarburos con largas cadenas de carbono.
- Depuración de compuesto con cadenas menores a 8 carbonos.

Para efectos de ajuste se considero la curva que relaciona, ambos, por lo cual se obtiene en el intervalo final de los gráficos un mayor error. Este error de los puntos finales del gráfico no tiene mayor significancia en el proceso de depuración debido a que esta altura ya se ha alcanzado un nivel bajo de DQO, y además se ha incrementando considerablemente el parámetro DBO.

- DQO corriente 6 A:

Tabla 17: Análisis DQO a 6[A].

Tiempo	DQO[mg/l]	DQO/ DQO ₀	Ln (DQO/ DQO ₀)
0	2784	1,000	0,000
30	2356	0,920	-0,084
60	1749	0,846	-0,167
90	1704	0,845	-0,168
120	1749	0,630	-0,462

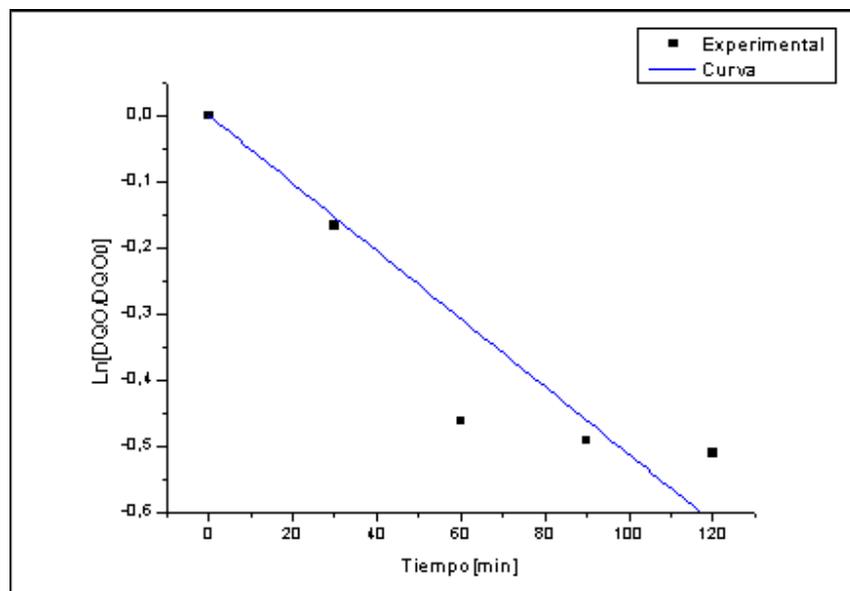


Gráfico 23: Análisis DQO a 6[A].

Pendiente (K)	0,00512[1/s]
---------------	--------------

- DQO Corriente 5:

Tabla 18: Analisis DQO 5[A]

Tiempo	DQO[mg/L]	DQO/ DQO ₀	Ln (DQO/ DQO ₀)
0	2784	1,000	0
30	2371	0,852	-0,160
60	1812	0,651	-0,4294
90	1800	0,647	-0,4361
120	1749	0,628	-0,4648

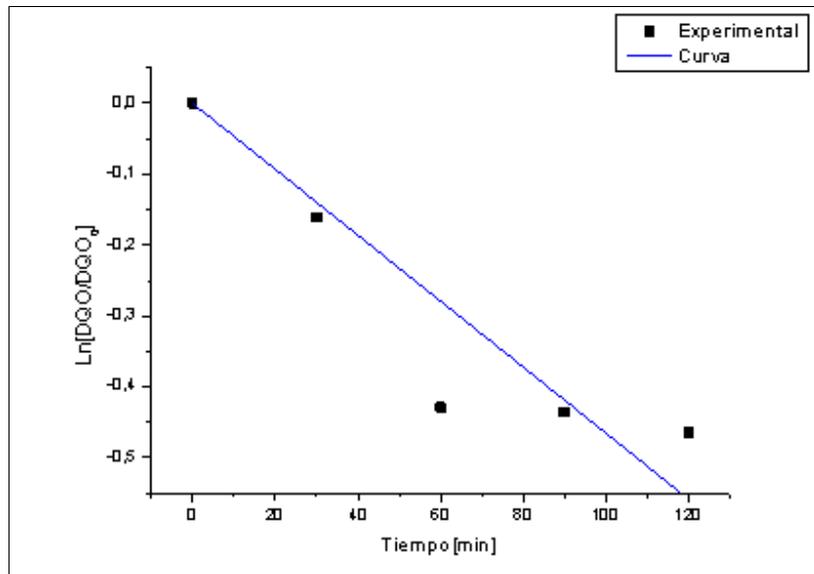


Gráfico 24: Análisis DQO 5[A].

Pendiente (K)	0,00465 [1/s]
---------------	---------------

- DQO Corriente 4[A]:

Tabla 19: Análisis DQO 4[A].

Tiempo	DQO[mg/l]	DQO/ DQO ₀	Ln (DQO/ DQO ₀)
0	2784	1,000	0,000
30	2432	0,874	-0,135
60	1878	0,675	-0,394
90	1812	0,651	-0,429
120	1800	0,647	-0,436

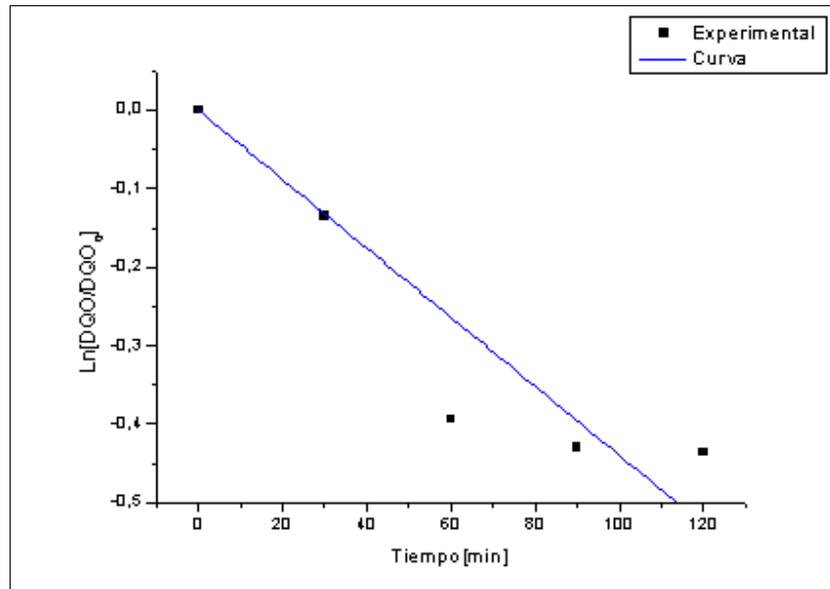


Gráfico 25: Análisis DQO 4[A].

Pendiente (K)	0,00439 [1/s]
---------------	---------------

- DQO Corriente 3 A:

Tabla 20: Análisis 3[A].

Tiempo	DQO[mg/l]	DQO/ DQO₀	Ln (DQO/ DQO₀)
0	2784	1,00	0,000
30	2541	0,91	-0,091
60	1998	0,72	-0,332
90	1990	0,71	-0,336
120	1989	0,71	-0,336

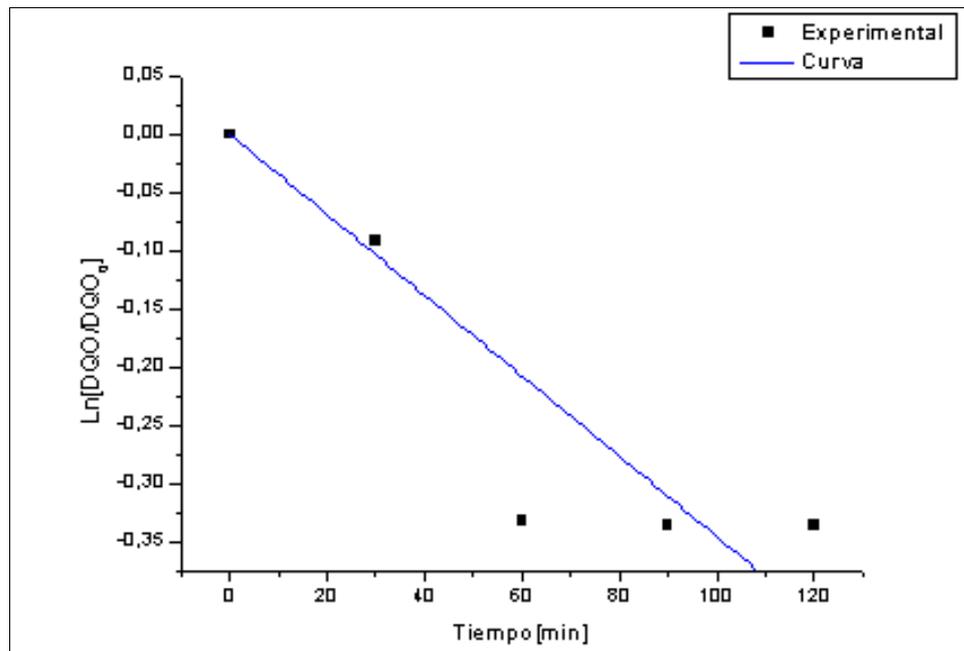


Gráfico 26: Análisis DQO 3[A]

Pendiente (K)	0,00345[1/s]
---------------	--------------

Para el análisis se consideran las ecuaciones (48) y (49), ya que éstas permiten encontrar el valor de la constante cinética (k_m). Se destaca que dichas expresiones fueron arregladas de la siguiente manera:

Se reemplaza (22) en (23), obteniendo:

$$k = \frac{K_m \cdot A}{U_m \cdot \left(1 - \frac{K_m \cdot A}{Q}\right)} \quad (51)$$

Ordenando ecuación (25), y despejando el término K_m , se llega a la expresión:

$$K_m = \frac{k \cdot U_m}{A + \frac{k \cdot U_m \cdot A}{Q}} \quad \left[\frac{m}{s}\right] \quad (52)$$

Se calcula K_m , para lo cual es importante conocer los siguientes valores:

Tabla 21: Características reactor.

Largo Ánodo	m	0,6
Ancho Ánodo	m	0,15
Área	m ²	0,36
V_m	m ³	0,006
Q	m ³ /s	0,000833

Reemplazando en la ecuación (51) y (52) se obtiene:

Tabla 22: Análisis K, Km.

Corriente (A)	K(1/s)	Km (m/s)
6	0,00512	1,47431E-05
5	0,00465	1,34336E-05
4	0,00439	1,27055E-05
3	0,00345	1,00509E-05

Para el análisis se tiene:

Tabla 23: Logaritmo de Km.

Corriente	Km	Ln (Km/i)	Ln (i)
6	1,474E-05	-12,916	1,792
5	1,343E-05	-12,827	1,609
4	1,270E-05	-12,659	1,386
3	1,005E-05	-12,606	1,0986

Graficando:

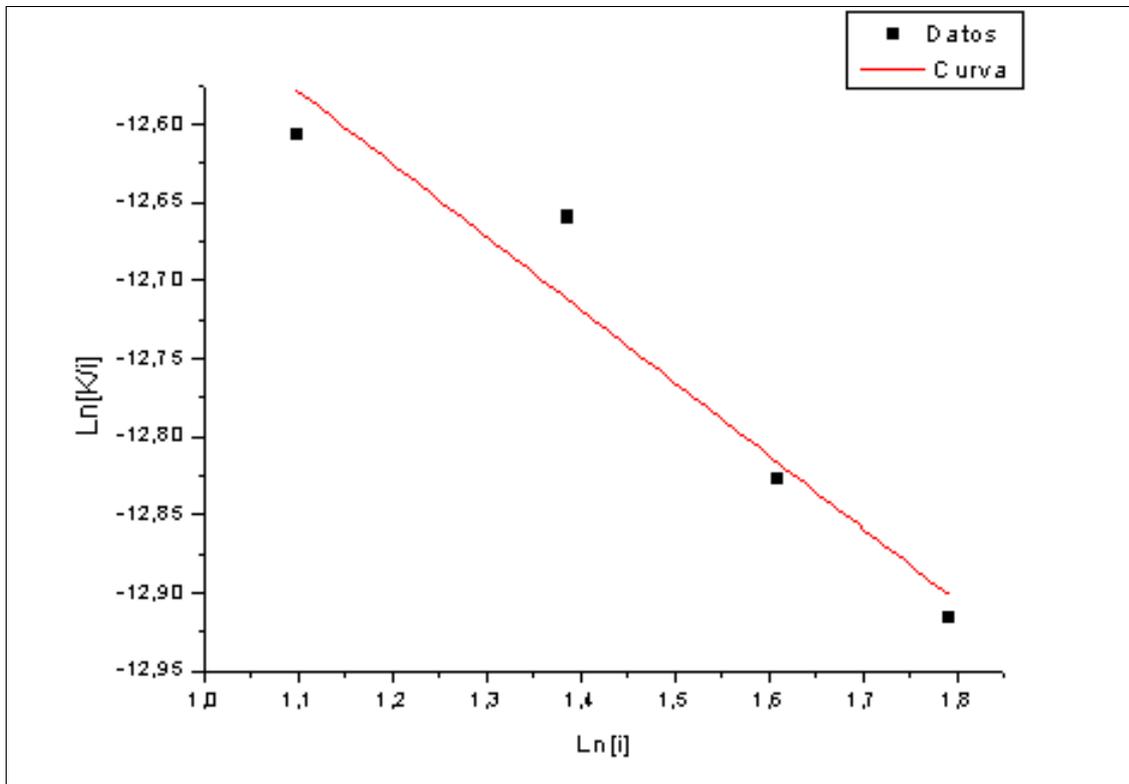


Gráfico 27: Gráfico Logaritmo de Km v/s Corriente.

Del Gráfico se obtiene la pendiente:

Pendiente	-0,46727
-----------	----------

Una vez obtenida la pendiente se realiza el siguiente cálculo:

$$Pendiente = \frac{d \ln\left(\frac{K_m}{i}\right)}{d \ln(i)} \quad (53)$$

Por lo que resulta conveniente igualar la ecuación (19) al valor de la pendiente de la gráfica 7.0.

$$\frac{Reff * b' * i^2 - a * A}{a * A + Reff * i^2 * b} = Pendiente(\Delta) \quad (54)$$

$$Reff * b' * i^2 - a * A = \Delta (a * A) + \Delta (Reff * i^2 * b') \quad (55)$$

$$i^2(R_{eff} * b') (1 - \Delta) = (a * A)(1 + \Delta) \quad (56)$$

Por lo tanto:

$$i^2 = \frac{(a * A)(1 + \Delta)}{(R_{eff} * b')(1 - \Delta)} \quad (57)$$

$$i_{\text{optimo}} = \sqrt{\frac{(a * A)(1 + \Delta)}{(R_{eff} * b')(1 - \Delta)}} \quad (58)$$

De esta manera se puede obtener la corriente más adecuada para el proceso de electroxidación.

Para ello se debe encontrar el valor de la resistencia (Reff) a través de la ecuación:

$$v = i \cdot \Omega$$

Tabla 24: Corriente v/s Voltaje.

Corriente[i]	Voltaje[V]
2	4,7
3	5,3
4	6,4
5	10
6	11,7

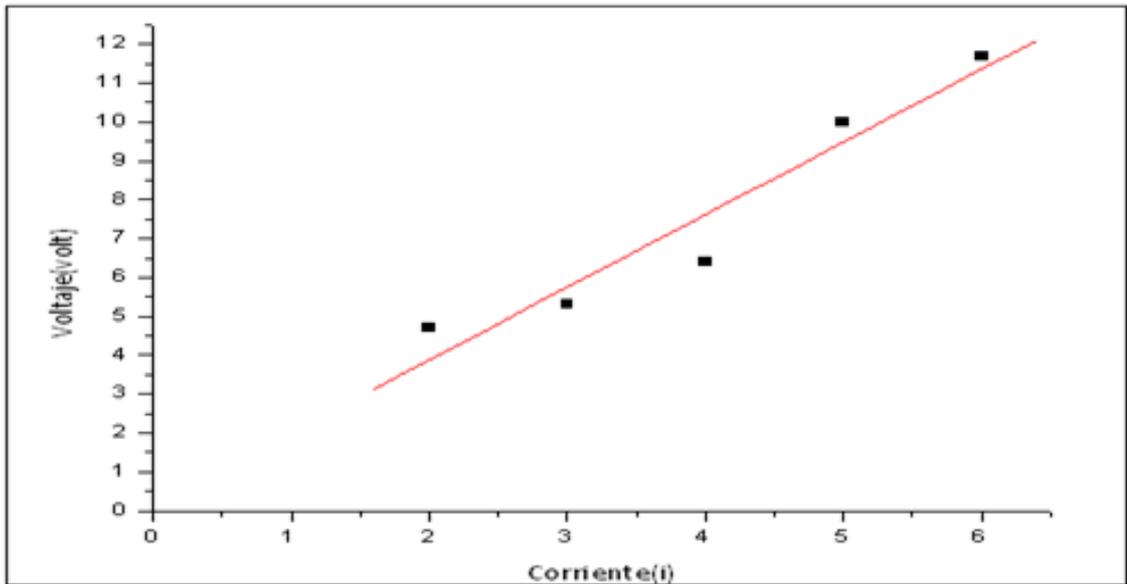


Gráfico 28: Corriente v/s Voltaje.

Se calcula el valor de la pendiente para obtener, la resistencia del proceso total.

Resistencia [Ω]	1,87
--------------------------	------

Sabiendo que:

Tabla 25: Valores importantes.

Área Ánodo	A	m ²	0,36
Costo Ánodo	a	\$/m ² s	0,01028954
Precio corriente	b	\$/J	0,0000278

Reemplazando en:

$$i_{\text{optimo}} = \sqrt{\frac{(a * A)(1 + \Delta)}{(Reff * b')(1 - \Delta)}}$$

$$i_{\text{optimo}} = \sqrt{\frac{(0,01028954 * 0,36)(1 - 0,467)}{(1,87 * 0,0000278)(1 + 0,467)}}$$

$$i_{\text{óptimo}} = 5,088[\text{A}]$$

En base a estos datos se puede deducir que la corriente óptima de funcionamiento en base a la disminución de DQO es la 5,1 [A], para el reactor piloto.

9.10. Diseño de reactor

Conociendo la velocidad de reacción en relación a la intensidad de corriente podemos estimar la mejor relación tamaño de ánodos - gasto energético.

Para esto es necesario encontrar la curva que mejor ajuste los datos:

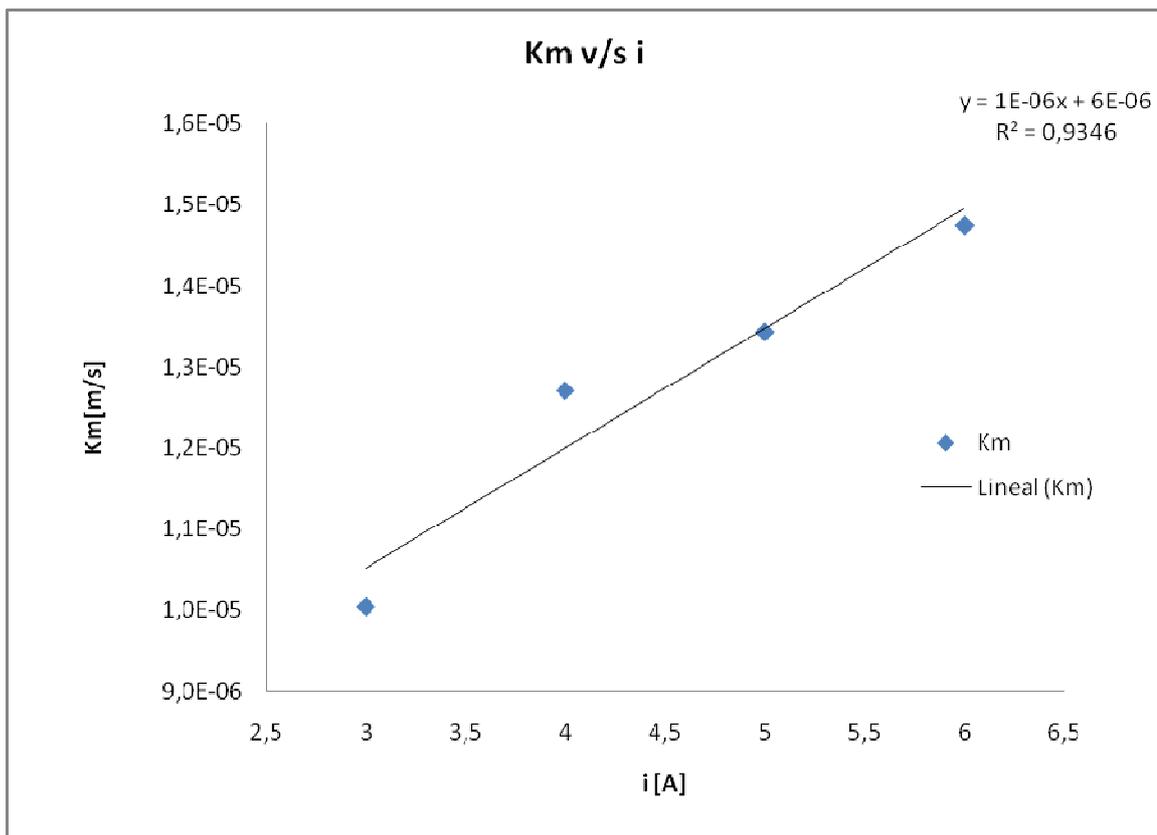


Gráfico 29: Ajuste de curva K_m v/s i .

Conocida la ecuación reemplazamos km

$$K_m = 1 \cdot E^{-6} \cdot t + 6 \cdot E^{-6} \quad (59)$$

Para el cálculo del reactor se considera que:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-t \left(\frac{KmA}{VM\alpha} \right)}$$

Donde:

$$\alpha = 1 - \frac{KmA}{Q}$$

Además se considero las condiciones a las cuales deberá operar.

Tabla 26: Parámetros de operación.

Parámetros operacionales		
C	[Mg/l]	60
Co	[Mg/l]	3500
V	[m ³]	2
Q	[m ³ /s]	200
T	[s]	3600

Donde:

C: Concentración final requerida por norma, se considero el valor de DBO, este parámetro es más bajo que DQO.

Co: Concentración inicial.

V: Volumen tratado.

Q: Caudal.

T: tiempo de tratamiento.

Para el cálculo de la mejor relación costo de energía-tamaño de ánodo se utilizo la siguiente ecuación:

$$\text{Costo} = A \cdot a \cdot T + i^2 \cdot r \cdot b \cdot T \quad (60)$$

Donde:

a : es el costo del ánodo considerando su desgaste.

b: es el costo de energía.

r : la resistencia.

Valores		
r	[Ω]	1,87
b	[\$/J]	0,00002777
a	[\$/m ² *s]	0,010289954

Mediante el uso de solver, aplicación de Microsoft Excel se obtiene el costo mínimo, obtenido:

Tabla 27: Parámetros buscados.

A	m ²	35,98
i	A	56,78

Para ánodos de las siguientes medidas:

Tabla 28: Dimensiones Ánodos.

Dimensiones		
Largo	1,5	m
Ancho	0,3	m
Área	0,45	m ²

Se obtiene:

Tabla 29: Cantidad de ánodos.

Número ánodos		40
Área real	M ²	36

Medidas del sistema:

Tabla 30: Número de electrodos.

# Ánodos		40
#Cátodos		39

Tabla 31: Dimensiones reactor.

Dimensiones		
Espesor ánodo	m	0,001
Espesor cátodo	m	0,001
separación	m	0,01
Ancho Reactor	m	0,869

La Ilustración 24 representa una vista frontal del reactor electroquímico diseñado.

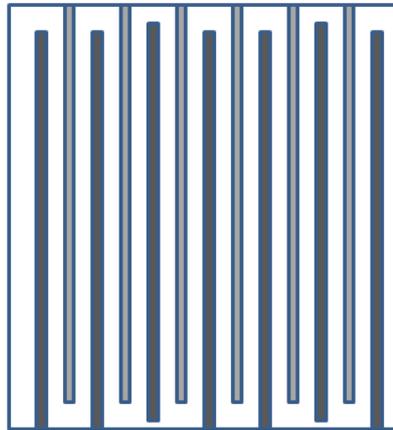


Ilustración 24: Vista Frontal Reactor.

CAPÍTULO 10: BALANCE DE MASA Y ENERGÍA.

10. Balance de masa y energía.

10.1. Propiedades Físico-Químicas del residuo.

Según los datos entregados por la empresa portuaria de Valparaíso del análisis de 144 muestras de residuos de sentina descargados durante el año 2006 en los cuales se midió humedad, densidad y cenizas se obtuvo los siguientes resultados los cuales serán utilizados para todos los cálculos de este capítulo.

Tabla 32: Propiedades residuo.

Densidad	kg/l	0,930
Agua	V/V	0,396
Hidrocarburos	V/V	0,600
Sólidos.	m/m	0,0036

Utilizando la densidad del agua y la densidad de la mezcla se pudo determinar los porcentajes másicos.

Tabla 33: Porcentaje másico.

Porcentaje másico de Agua	42,86
Porcentaje másico de Hidrocarburos	56,78
Porcentaje másico de sólidos.	0,36

Conociendo estos valores y suponiendo que el hidrocarburo se comporta como Fuel- 6:

Tabla 34: Masa moleculares.

Masa Molar H ₂ O	[kg/kmol]	18
Masa Molar Fuel ^o N6	[kg/kmol]	342

Se calcularon los porcentajes moleculares excluyendo las cenizas, debido a que no influyen de manera cuantitativa en las propiedades del residuo.

Se obtuvieron los siguientes porcentajes molares:

Tabla 35: Porcentajes molares.

Porcentaje molar de Agua	93,48
Porcentaje molar de Hidrocarburos	6,52

Conocido estas propiedades podemos calcular otros parámetros como capacidad calorífica, y viscosidad.

- **Calor Específico.**

Tabla 36: Calores específicos.

Agua	[k/kg °C]	4,187
Fuel Nº 6	[k/kg °C]	2,135

$$Cp_m = X_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O} + X_{Fuel} \cdot Cp_{Fuel} \quad (1)$$

$$Cp_m = 0,4286 \cdot 4,187 + 0,5678 \cdot 2,135$$

$$Cp_m = 3,007 [Kj/Kg K]$$

- **Viscosidad dinámica.**

Tabla 37: Viscosidades.

Agua	cp	1,002
Fuel Nº 6	cp	49,7

$$\frac{1}{\mu_m} = \sum \frac{x_i}{\mu_i} \quad (2)$$

Donde: x_i corresponde a la fracción másica de cada compuesto, μ_i es la viscosidad de cada compuesto y μ_m la viscosidad de la mezcla:

$$\frac{1}{\mu_m} = x_{H_2O} \cdot \frac{1}{\mu_{H_2O}} + x_{fuel} \cdot \frac{1}{\mu_{fuel}}$$

$$\frac{1}{\mu_m} = \frac{0,4286}{1,002} + \frac{0,5678}{49,70}$$

$$\mu_m = 2,277 \text{ [cp]}$$

10.2. Balance de energía en la descarga del residuo.

10.2.1. Ecuaciones Importantes.

- **Ecuación de la continuidad.**

Esta ecuación establece que “la masa de un fluido pasando por cualquier sección, por unidad de tiempo es constante”

$$Q = A \cdot V \tag{3}$$

Siendo Q es el volumen del flujo de fluido que pasa por una sección por unidad de tiempo, A es el área de la sección, y V es la velocidad promedio de flujo.

- **Ecuación de Bernoulli**

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{u_1^2}{2gC} + \frac{E}{gC} \cdot z_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{u_2^2}{2gC} + \frac{E}{gC} \cdot z_2 \tag{4}$$

Donde: p =corresponde a la presión.

u = velocidad de flujo.

Z= altura.

- **Ecuación general de la energía:**

Definimos:

$$E_1 = \frac{p_1}{\rho} + \frac{u_1^2}{2gC} + \frac{E}{gC} \cdot z_1 \tag{5}$$

Análogamente

$$E_2 = \frac{P_2}{\rho} + \frac{v_2^2}{2gC} + \frac{g}{gC} \cdot z_2$$

Expansión de la ecuación de Bernoulli considerando pérdidas por fricción y adición de energía.

$$E_1 + h_A - h_R - h_L = E_2 \quad (6)$$

Donde: h_A = representa la energía entregada al fluido mediante un dispositivo mecánico.

h_R = Representa la energía removida o retirada mediante un dispositivo mecánico.

h_L = Pérdidas del sistema por parte del sistema, debidas a fricción en los conductos, o pérdidas menores debidas a la presencia de válvulas y conectores.

- **Pérdidas de energía por fricción.**

Un componente de las pérdidas de energía se debe a la fricción en el fluido en movimiento, esto se puede expresar de manera matemática en la ecuación de Darcy:

$$h_L = f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2g} \quad (7)$$

En la que: h_f = pérdida de energía debido a la fricción (Nm/N, m)

L = longitud de la corriente de flujo (m).

D = diámetro del conducto (m).

v = velocidad del flujo (m/s)

f = factor de fricción. (Adimensional)

La ecuación de Darcy para conductos para los fitting es:

$$h_L = f \cdot \frac{L + (\sum L_f)}{D} \cdot \frac{v^2}{2g} \quad (8)$$

- **Ecuación para el cálculo de factor de fricción.**

Para evitar el engorroso trabajo que es el calcular el factor de fricción por medio del Gráfico de Moody, se utilizara la siguiente ecuación.

$$f = \left(-2 \cdot \log \left[\left(\frac{\epsilon/D}{3.7} - \frac{5.02}{Re} \right) \cdot \log \left(\frac{\epsilon/D}{3.7} + \frac{14.5}{Re} \right) \right] \right)^{-2} \quad (9)$$

Donde: ϵ/D = es la rugosidad relativa.

Re = número de Reynolds.

10.2.2. Cálculos de Energía.

El residuo debe ser transportado desde el barco a 50°C, el cual lo impulsa con sus propias bombas al estanque 206 a través de la cañería de 4 pulgadas asignada para esta tarea, es importante saber si estas bombas son capaces de conseguir el objetivo, por lo cual se debe analizar el comportamiento del residuo y en base a esto el punto de operación de la bomba.

En el diagrama se puede observar el trayecto del residuo de sentina.

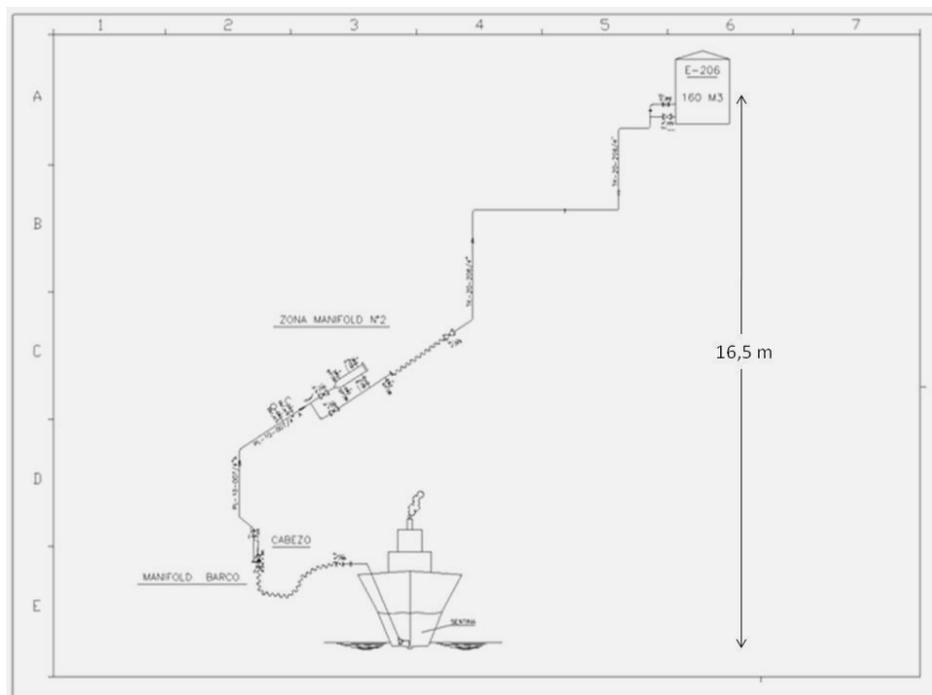


Ilustración 25: Diagrama de descarga desde Barco a estanque..

La siguiente tabla detalla el recorrido del residuo a través de línea.

Tabla 38: Largo de línea.

Línea estanque 206, 4''	[M]
Estibo- Pilote 45	170
Pilote 45- Amarre	480
amarre-Cabezo	140
Flexible	9
Parte del manifolds	46
manifold2-estanque	271,7
Largo Total	1116,7

En el trayecto se encuentran los siguientes fittings:

Tabla 39: Cantidad de Fittings.

Fitting 4''	Cantidad
Codo 45º	8
Codo 90º	12
T centro orilla	1
T orilla centro	1
Válvulas Compuerta	4
Válvula de bola	1

Se calcula largo equivalente:

Tabla 40: Largo equivalente fittings.

Fitting	Cantidad	Le/D	Total
Codo 45º	8	16	128
Codo 90º	12	50	600
T centro orilla	1	20	20
T orilla centro	1	60	60
Válvulas Compuerta	4	8	32
Válvula de bola	1	150	150
Total Le/d			990

Considerando:

Tabla 41: Datos Bernoulli.

Diámetro i	0,1023	M
Densidad	930	kg/m ³
Viscosidad	0,002277	kg/Sm
Altura	16,5	m
Largo cañería	1116,7	m
Largo fitting	101,227	m

En base a las ecuaciones mencionadas anteriormente y conociendo la curva de funcionamiento de bombas entregadas por los buques se calcula el punto de operación óptimo de la bombas (Anexo F).

Tabla 42: Datos curva de operación.

v(m/s)	Q(m³/h)	Re	f	h_f[m]	H Sistema [m]	Bomba 1 [m]	Bomba 2 [m]
0,00	0,00	0,00	0,0000	0,00	16,50	134,02	134,09
0,34	10,00	14127,72	0,0345	2,40	18,90	134,52	134,84
0,68	20,00	28255,44	0,0318	8,85	25,35	134,86	135,42
1,01	30,00	42383,16	0,0308	19,26	35,76	135,04	135,81
1,35	40,00	56510,89	0,0303	33,63	50,13	135,06	136,03
1,69	50,00	70638,61	0,0299	51,95	68,45	134,93	136,06
2,03	60,00	84766,33	0,0297	74,21	90,71	134,63	135,91
2,37	70,00	98894,05	0,0295	100,43	116,93	134,17	135,59
2,70	80,00	113021,77	0,0294	130,59	147,09	133,55	135,08
3,04	90,00	127149,49	0,0293	164,69	181,19	132,77	134,40
3,38	100,00	141277,22	0,0292	202,75	219,25	131,83	133,53
3,72	110,00	155404,94	0,0291	244,75	261,25	130,73	132,48
4,06	120,00	169532,66	0,0291	290,70	307,20	129,47	131,26
4,40	130,00	183660,38	0,0290	340,60	357,10	128,05	129,85
4,73	140,00	197788,10	0,0290	394,44	410,94	126,47	128,27
5,07	150,00	211915,82	0,0289	452,23	468,73	124,74	126,50
5,41	160,00	226043,54	0,0289	513,96	530,46	122,84	124,55

En base a los datos calculados en la tabla se realiza un Gráfico, en el que se puede observar que el funcionamiento óptimo de la bomba se sitúa a 80 [m³/h]. Considerando que por lo general los barcos descargan menos 80[m³], el proceso de descarga demorara como máximo 1 hora, el tiempo de recalada el terminal es de un mínimo de 8 horas, por lo cual este valor no afecta el tiempo de recalada normal del barco.

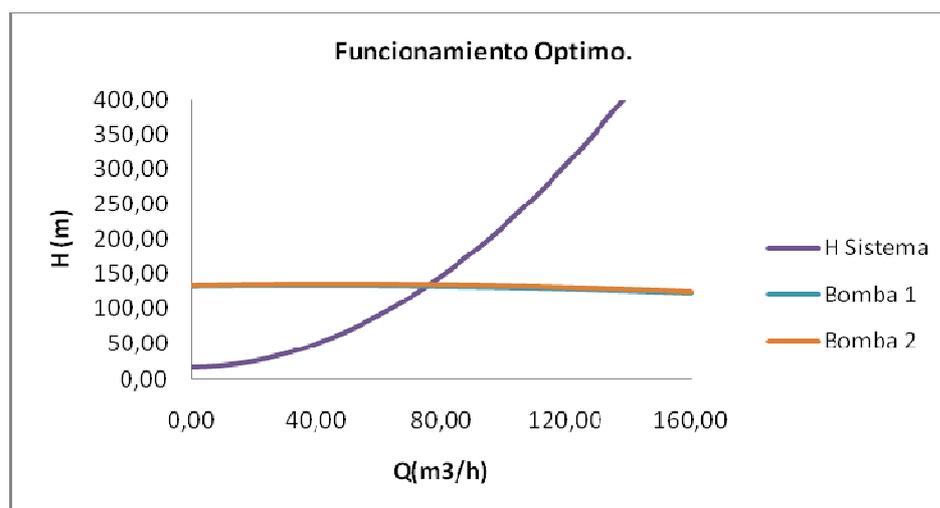


Gráfico 30: Caudal optimo de operación.

10.3. Balance de Energía en el estanque con serpentín.

Debido a la alta viscosidad del residuo es importante mantenerlo sobre los 40°C, no se considero aislación debido al corto tiempo que este permanecerá almacenado, sin embargo se calculo el calor necesario en caso de que se enfié por efectos de fuertes vientos y bajas temperaturas ambientales. Además cabe considerar que el proceso de tratamiento considera un flujo de 5[m³/h], por lo cual el tiempo de almacenamiento puede aumentar si la descarga de sentinas aumenta.

Consideraciones:

- Temperatura de descarga desde el buque 50[°C]
- Temperatura de almacenamiento de residuo 40[°C]
- Temperatura ambiente en días fríos 10[°C]
- Velocidad del viento 20 [Km/h]

— Estanque lleno de residuo, 160 [m³]

El método habitualmente usado en el terminal para calcular las pérdidas de calor desde la superficie es el que combina los coeficientes de convección y radiación, depende del tipo y posición de la superficie, velocidad del viento, diferencia de temperaturas entre la superficie externa y la temperatura ambiente. (Anexo B)

Estos datos son relacionados en la siguiente ecuación:

$$h = \frac{r_s}{r_e} (a + b\Delta t_0) \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right] \quad 28 \quad (10)$$

$$h = \frac{1,187}{0,49} (1,2 + 0,0048 \cdot 54) \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right]$$

$$h = 4,33 \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right] = 22,16 \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

Se calcula el coeficiente total de transferencia de calor.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{\Delta x}{k}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right] \quad (11)$$

$\Delta x = 0,00695$ [m] Espesor del manto.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{22,16} + \frac{0,00695}{28}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

$$U = 22,93 \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

Se calculan las pérdidas de calor en el manto.

$$Q_m = U \cdot A_m \cdot \Delta t [\text{W}] \quad (12)$$

$A_m = 126,8$ [m²] Área del manto.

$$Q_m = 22,93 \cdot 126,8 \cdot 40 [\text{W}]$$

²⁸ Ecuación utilizada en Oxiquim obtenida Paper Insulation, las constantes ocupadas se especifican en el Anexo B.

$$Q_m = 116.300,96 \text{ [w]}$$

Posteriormente las pérdidas totales en estanque, para las cuales se consideró que las perdidas por techo y fondo corresponden a un 10% de las perdidas por manto. En base a esto obtenemos:

$$Q_t = 1,1 \cdot Q_m \text{ [w]} \quad (13)$$

$$Q_t = 127.931,056 \text{ [w]}$$

El serpentín trabaja a 700[kpa] a esa temperatura el calor latente de vaporización corresponde a 2107,4 [kj/kg], calculando:

$$Q_t = m \cdot \lambda \quad (14)$$

$$m = \frac{Q_t}{\lambda}$$

$$m = \frac{460551,8 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{h}} \right]}{2107,4 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]}$$

$$m = 218,54 \text{ [kg]}$$

Luego la cantidad de masa necesaria para calentar es de 218,54 [kg] de vapor.

Es importante analizar el comportamiento de las temperaturas de otros estanques que poseen características similares a este, para tener una aproximación de la velocidad de enfriamiento del residuo y estimar cada cuanto tiempo es necesario calentar el fluido.

Para estos efectos se considero el estanque de almacenamiento de fenol el cual debe utilizar flujo de calentamiento en un tiempo no menor a 1 día, en base a esto se puede suponer que será necesario el uso de serpentín en casos aislados, tales como estanque lleno, lo que haría a mantener el residuo en el estanque por más de un día por lo cual se debería medir su temperatura y verificar si es necesario el calentamiento.

10.4. Balances de masa y energía en el decantador.

El residuo de sentina almacenado es enviado al decantador CD 305 , (Westfalia) ilustrado en la figura 26 a una velocidad de 5 [m³/h], este flujo corresponde a la corriente F_1 , a la salida del decantador se encuentran 3 flujos F_2 correspondiente a la fase rica en hidrocarburo, F_3 , a la fase rica en agua, F_4 a los sólidos.

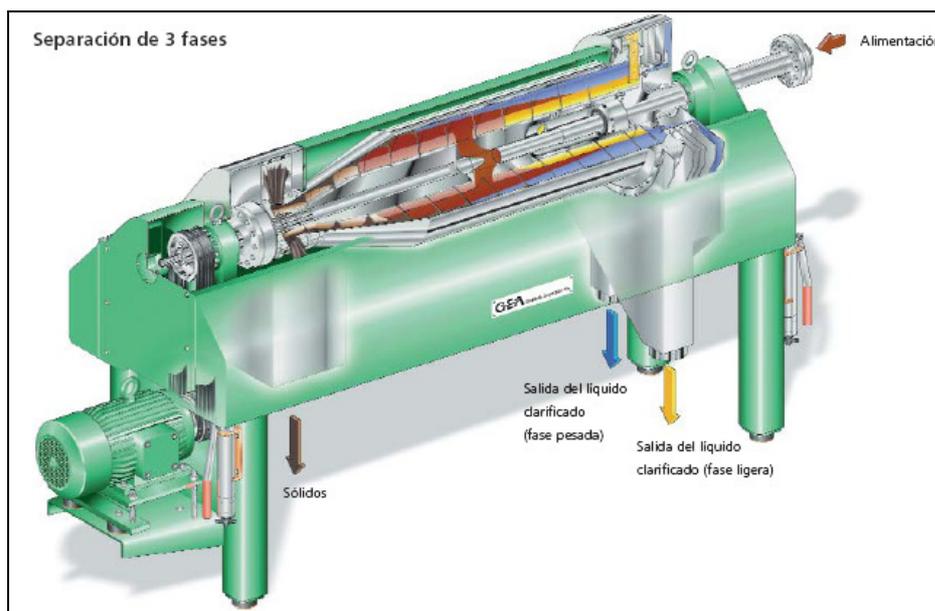


Ilustración 26: Decantador Westfalia CD 305.

Se realizó un balance de masa al decantador de acuerdo a los flujos especificados en la ilustración 27:

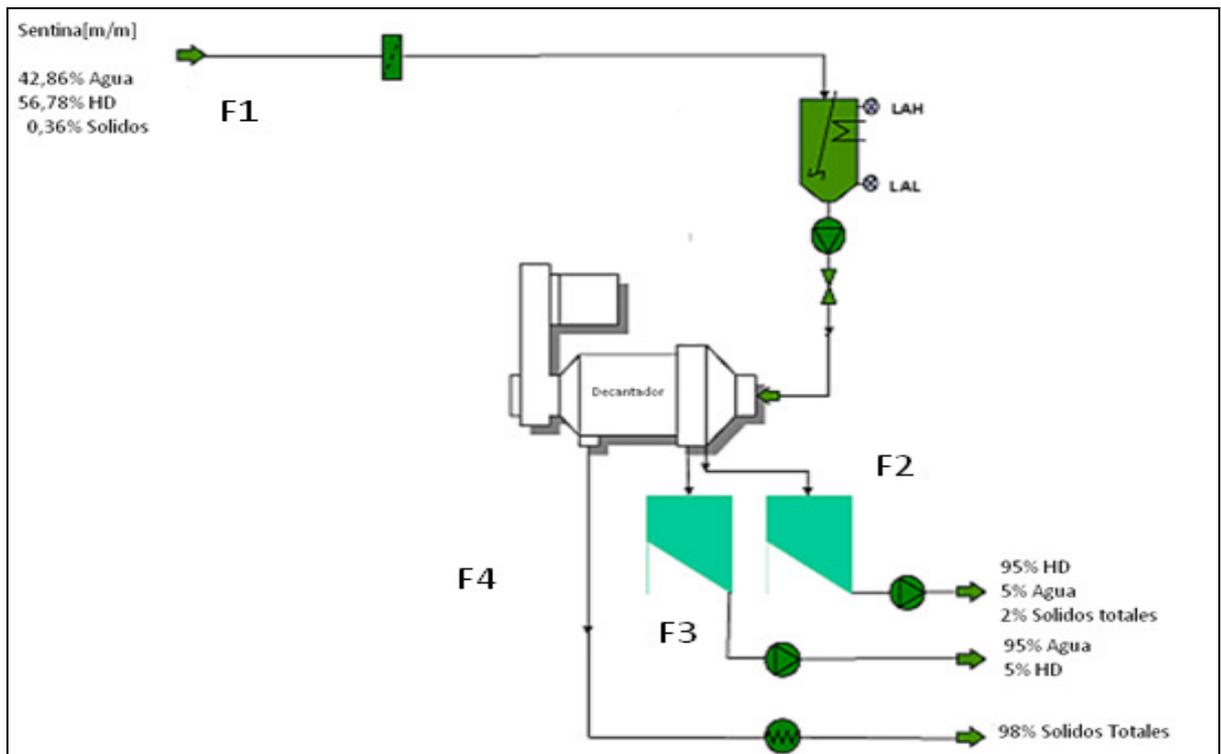


Ilustración 27: Diagrama decantador y flujos..

Balance Global sin considerar sólidos:

$$\delta = 0,93 \left[\frac{kg}{l} \right]$$

$$F_1 = F_2 + F_3$$

$$4633,26 \left[\frac{kg}{h} \right] = F_2 + F_3$$

Balance a los hidrocarburos, sin sólidos, considerando información del fabricante.

$$2640,27 = F_2 \cdot 0,95 + F_3 \cdot 0,05$$

$$F_2 = 2676,23 [kg] \quad F_3 = 1957,03 [kg]$$

Balance a los sólidos:

Considerando dato del fabricante, por F₄ sale un 98% de los sólidos totales.

$$F_1 \cdot 0,0036 \cdot 0,98 = F_4$$

$$F_4 = 16,41$$

Luego:

$$F_2 = F_2' + F_1 \cdot 0,0036 \cdot 0,02$$

$$F_2 = 2676,23 + 0,33$$

$$F_2 = 2676,56[kg]$$

$$F_3 = F_3' = 1957,03[kg]$$

Obteniéndose los siguientes resultados

Tabla 43: Balance de masa decantador.

		Hidrocarburos	Aguas	Sólidos	Total
F₁, Entrada.	% Másico	56,78	42,86	0,36	-----
	Masa [kg]	2640,27	1992,99	16,74	4650,00
		Sin considerar sólidos			
F₂, Rica en Hidrocarburos.	% Másico	95,00	5,00	2% total	-----
	Masa [kg]	2542,42	133,81	0,33	2676,56
F₃, Rica en agua.	% másico	5,00	95,00	0,00	-----
	Masa [kg]	97,85	1859,18	0,00	1957,03
F₄, Sólidos.	% Másico	0,00	0,00	98% total	-----
	Masa [kg]	0,00	0,00	16,41	16,41

La energía utilizada por el decantador para procesar 5[m³/h] según las especificaciones del fabricante es de 15 kw. (Anexo C)

10.5. Balance de Masa y Energía en el intercambiador concéntrico.

Al intercambiado entra el flujo F_2 el cual se calentara sobre 80° para posteriormente ingresar a la filtro centrifugo, se sabe que las temperaturas recomendadas por el fabricante están en el rango de 80°C - 95°C , para el diseño de intercambiador (Anexo D) se supuso una entrada mayor, de 3500(L/h) y una elevación de temperatura de 40°C - 90°C , de esta manera el intercambiador es capaz de mantener la temperatura dentro del rango recomendado, a los distintos caudales que se pueda encontrar debido a la variabilidad de la composición del producto.

El fluido a calentar se considero como una mezcla de 5% de agua y 95% de fuel oil -6, propiedades en tabla 44.

Tabla 44: Propiedades fluido de entrada intercambiador.

δ	58	Lb/ft ³
Rd	0,002	-----
ΔP	14,504	psi
Cp	0,534	Btu/lb°F
μ	14,489	cp
K	0,08	Btu/hft°F
t_1	104	°F
t_2	194	°F
Flujo	7161	lb/h

Como fluido de calentamiento se utilizara vapor saturado a 700 [kpa], propiedades en tabla 45

Tabla 45: Propiedades del Vapor.

Vapor		
δ	0,223	Lb/ft ³
Rd	0,0005	-----
ΔP	101,526	psi
λ	887,1	Btu/lb
μ	0,02	cp
K	0,018	Btu/hft°F
T1,t1	330	°F
T2,t2	330	°F

Realizando un balance de energía se obtiene:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t \quad (15)$$

$$Q = 7168,95 \frac{lb}{h} \cdot 0,534 \frac{Btu}{lb \cdot ^\circ F} \cdot (194 - 104) \cdot ^\circ F$$

$$Q = 344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]$$

Se calcula la masa de vapor necesaria:

$$m = \frac{Q}{\lambda}$$

$$m = \frac{344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]}{887,1 \left[\frac{Btu}{Lb} \right]}$$

$$m = 388,39 \left[\frac{Lb}{h} \right]$$

10.6. Balance de Masa y Energía en el filtro centrífugo.

El fluido F_2 a $90^\circ C$ ingresa a la centrífuga autodeslodante OSD 6 (Westfalia) mostrado en la ilustración 28 (Anexo E) para la separación más acabada de mezclas de aceite y agua, con eliminación simultánea de sólidos. Los aceites e hidrocarburos presentes generalmente tienden a formar emulsiones por lo que es necesario agregar a la centrífuga un desemulsionante.

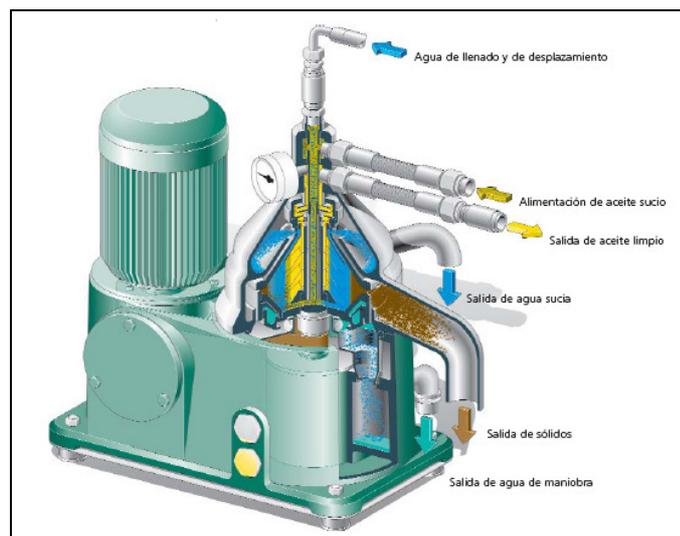


Ilustración 28: Filtro centrífugo, OSD 6 Westfalia.

Por efecto de la elevada fuerza centrífuga no sólo se eliminan los sólidos suspendidos en los líquidos, sino que además se separan las mezclas de líquidos no miscibles de diferente densidad, logrando separar los sólidos finos y el agua restante del residuo, obteniéndose porcentajes menores al 1 por ciento en el aceite. La fase rica en agua obtenida de este proceso posee alrededor de 30 [mg/l] de hidrocarburos, y es almacenada junto al agua del decantador para su posterior tratamiento.

En la ilustración 29 especifican las corrientes de salida y entrada al filtro centrífugo, siendo F_2 el flujo rico en hidrocarburos obtenidos en el decantador, F_5 la fase rica en hidrocarburos a la salida del filtro, F_6 la fase rica en agua a las salida del filtro centrífugo, F_7 fase pesada rica en lodos.

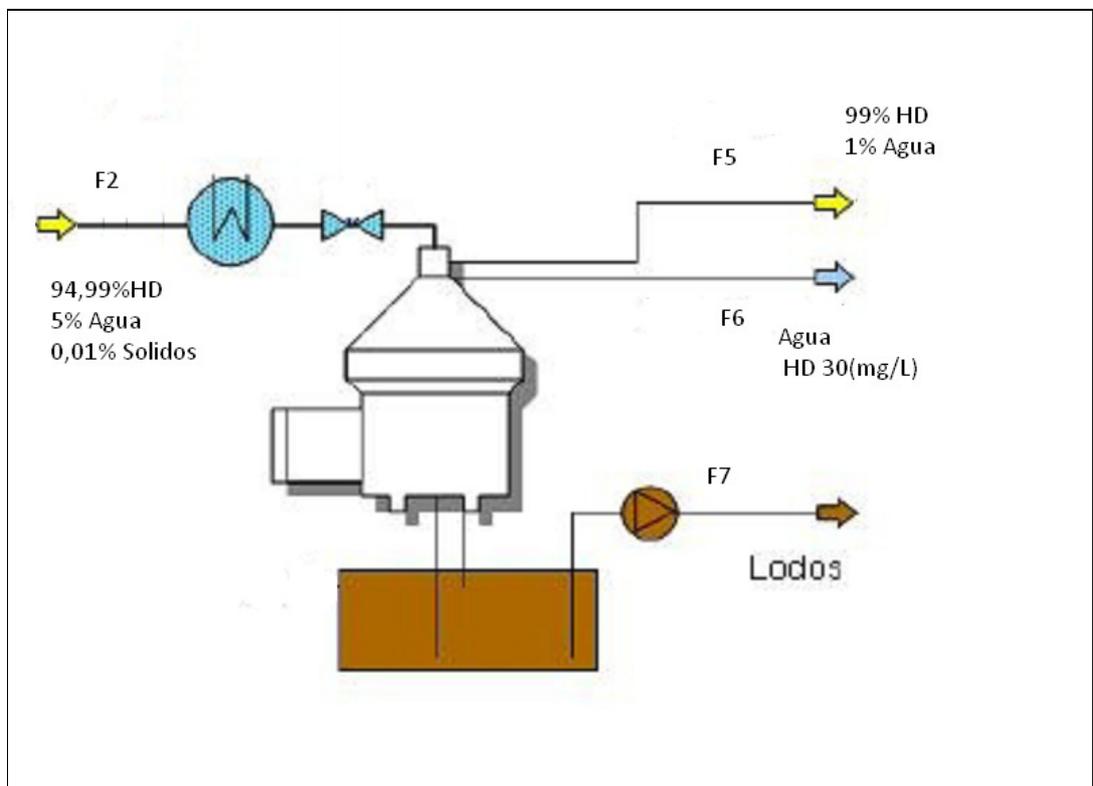


Ilustración 29: Diagrama Filtro centrífugo.

Balance de masa en el Filtro:

Balance Global:

$$F_2 = F_5 + F_6 + F_7$$

$$2676,56 \left[\frac{kg}{h} \right] = F_5 + F_6 + F_7$$

Balance a los sólidos:

$$F_2 \cdot 0,00012 = F_7$$

$$2676,56 \cdot 0,00012 = F_7$$

$$F_7 = 0,33$$

Balance al agua:

$$F_2 \cdot 0,05 = F_5 \cdot 0,01 + 0,97 \cdot F_6$$

Se obtiene:

Tabla 46: Resultados Balance de masa Filtro centrifugo.

		Hidrocarburos	Aguas	Sólidos	Total
F₂, Entrada.	% Másico	94,988	5,00	0,012	-----
	Masa [kg]	2542,42	133,81	0,33	2676,56
F₅, Hidrocarburos.	% Másico	99,00	1,00	0,00	-----
	Masa [kg]	2539,17	25,39	0,00	2564,56
F₆, Agua.	% másico	3,00	97,00	-----	-----
	Masa [kg]	3,25	108,42	0,00	111,67
F₇, Sólidos.	% Másico	0,00	0,00	100,00	-----
	Masa [kg]	0,00	0,00	0,33	0,33

La energía utilizada por el filtro centrifugo autodeslodante según las especificaciones del fabricante es de 4,6 [kw].

10.7. Balance de masa y energía en el reactor electroquímico.

El reactor utilizado es semibatch es capaz de tratar 2 toneladas en 1 Hora.

El propósito del reactor es disminuir la cantidad de DQO desde 3500 [mg/l] hasta 60[mg/l], con la idea de obtener un residuo posible de descargar bajo norma. La ilustración 30 nos muestra un diagrama de este reactor.

Para este propósito la cantidad de energía necesaria por segundo es la siguiente:

$$W = i^2 \cdot \Omega \quad (16)$$

$$W = 56,78^2 \cdot 1,87 = 6.028,82 \left[\frac{J}{s} \right]$$

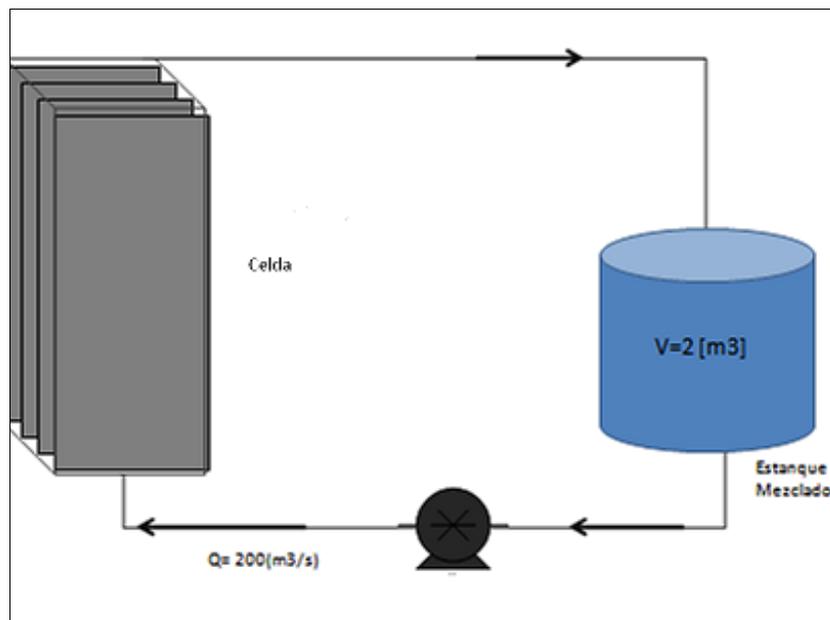


Ilustración 30: Dagrama reactor electroquímico Semiatch

CAPÍTULO 11: ANÁLISIS ECONÓMICO.

11. Análisis Económico.

11.1. Costos asociados.

11.1.1. Capital de inversión.

- Capital Fijo directo.

Se considera el costo de los equipos e instalaciones más importantes mencionadas anteriormente.

Tabla 47: Costo equipos e instalaciones

Equipo o Instalación.	Costo en U\$D
Serpentín	560
Decantador	120.000
Intercambiador concéntrico	350
Filtro Centrifugo	56.138
Reactor Electroquímico	5.000
Estanque (30 m ³)	12.000
Estanque (2 m ³)	1.000
Total Equipos	195.048

Además se debe considerar los costos asociados a las instalaciones y equipos.

Tabla 48: Costos asociados.

Ítem	Costo en U\$D
Equipos instalados	58.514
Cañerías de proceso	48.762
Instrumentación	19.505
Aislación	4.876
Pinturas y terminaciones	2.926
Instalaciones eléctricas.	23.406
Total costos	157.989

Total capital directo planta	353.037
-------------------------------------	----------------

- Capital fijo indirecto.

Tabla 49: Costo Capital fijo indirecto.

ITEM	Costo U\$D
Ingeniería	60.016
Honorarios contratista	35.304
Preparación terreno	19.505
Total Capital Fijo indirecto de la Planta	114.825
Total Capital Fijo de la Planta	467.862
Imprevistos y Contingencias	93.572
Capital de Trabajo	70.179
Total Capital de Inversión	631.613

11.1.2. Costos de producción

- Costos de producción directos.

Tabla 50: Costos directos de producción.

Ítem	Costo U\$D
Suministros de Operación	63.161
Sueldos	42.000
Supervisión	6.316
Mantenimiento y Reparación	31.581
Servicios generales	3.158
Gastos de Laboratorio	6.300
Total	152.516

- Costos de producción Indirectos.

Tabla 51: Costos de producción indirectos.

ITEM	Costo U\$D
Impuestos locales	16.422
Seguros	12.632
Total	29.054

Costo total de producción	181.570
----------------------------------	----------------

Costos administrativos	4.3120
Distribución y ventas	21.150
Investigación y desarrollo	44.455

Costo total del producto	251.487
---------------------------------	----------------

11.1.3. Depreciación.

Por medio de depreciación lineal obtenemos el valor de depreciación para 10 años:

	Costo U\$D	Valor depreciado anualmente U\$D
Maquinaria	631.613	63.161,3

11.2. Determinación precio de venta de producto.

En cuanto a precio de venta del producto tenemos 2 puntos importantes a tratar:

- Precio por el servicio de tratamiento de sentinas

Para estimar este precio se considero como principal utilidad del proyecto la venta del combustible alternativo fuel-6, se decidió un precio de tratamiento más bajos respecto a la competencia directa; GTA, para poder asegurar un mayor porcentaje de materia prima para nuestro tratamiento y posterior obtención de fuel-6.²⁹

Empresa	Cantidad [m ³]	Costo U\$D
Oxiquim	0-30	1000
GTA	0-30	1200

Se considerará un valor de 35[U\$D/m³]

- Precio de fuel oil-6

Considerando que nuestro producto tiene cualidades parecidas a este combustible se tomara como referencia el precio de fuel oil-6, consultando el mercado³⁰:

1 m ³ Combustible	346,91 U\$D
------------------------------	-------------

²⁹ Precios obtenidos por Empresa naviera año 2007.

³⁰ Precios obtenidos desde la pagina de Enap. http://www.enap.cl/opensite_20051129160918.asp

11.3. Evaluación económica.

A partir de los datos obtenidos en el apartado anterior se realizará la evaluación económica del proyecto. La idea de la evaluación es estimar la validez de este proyecto, debido a encontrarse actualmente en etapa de estudio.

Como ingreso, se considero tanto el valor por descargar residuos desde los buques, como la comercialización del producto tratado.

Los datos y/o antecedentes utilizados para el análisis fueron los siguientes:

- Tasa de descuento: 12%
- Tasa de impuesto : 17%
- Moneda base: 2008
- Tipo de cambio: 640 \$ / U\$D (año 2009)
- Método de Depreciación: Lineal
- Inversión con Financiamiento propio.
- Aumento de la producción en un 1% anual.
- El primer año fue considerado como periodos de construcción donde se realizaron las inversiones de Capital Fijo y Capital de Trabajo.
- Se considero 200 (m³/mes) de residuo a tratar obteniéndose 120 (m³/mes) de combustible alternativo similar a Fuel -6, un 60% de hidrocarburos.

Tabla 52: Flujo de Caja Proyecto.

Años		2.009 Año 0	2.010 Año 1	2.011 Año 2	2.012 Año 3	2.013 Año 4	2.014 Año 5	2.015 Año 6	2.016 Año 7	2.017 Año 8	2.018 Año 9	2.019 Año 10
Producción [Ton]	+	0	2.400	2.424	2.448	2.473	2.497	2.522	2.548	2.573	2.599	2.625
Precio [US\$/ton]	+	0	243	245	248	250	253	255	258	261	263	266
Ventas [US\$]	+	0	583.200	594.922	606.880	619.079	631.522	644.216	657.164	670.373	683.848	697.593
Costo Directos producción	-	0	152.516	154.041	155.582	157.137	158.709	160.296	161.899	163.518	165.153	166.805
Costos Indirectos producción	-	0	86.339	87.202	88.074	88.955	89.845	90.743	91.651	92.567	93.493	94.428
Subtotal	-	0	238.855	241.244	243.656	246.093	248.553	251.039	253.549	256.085	258.646	261.232
Utilidad operacional	=	0	344.345	353.679	363.224	372.986	382.969	393.177	403.615	414.288	425.202	436.361
Depreciación Máquina	-	0	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161
Seguros (2% Inversión)	-	0	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632	12.632
Subtotal	-	0	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793	75.793
Resultado Operativo	=	0	268.552	277.886	287.431	297.193	307.176	317.384	327.822	338.495	349.409	360.568
Impuestos	-	0	-45.654	-47.241	-48.863	-50.523	-52.220	-53.955	-55.730	-57.544	-59.400	-61.297
Resultado Neto	=	0	222.898	230.645	238.568	246.670	254.956	263.428	272.092	280.951	290.010	299.271
Resultado	+	0	222.898	230.645	238.568	246.670	254.956	263.428	272.092	280.951	290.010	299.271
Depreciación	+	0	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161	63.161
Inversión	-	-631.613	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo de caja	=	-631.613	286.059	293.806	301.729	309.831	318.117	326.589	335.253	344.112	353.171	362.432
Flujos de caja acumulado		-631.613	345.554	-51.748	249.981	559.813	877.929	1.204.519	1.539.772	1.883.884	2.237.055	2.599.487

11.3.1. Determinación de criterios importantes en el proyecto.

A través del flujo de caja se pudo obtener los siguientes indicadores de rentabilidad del proyecto.

Tabla 53: Indicadores de rentabilidad.

Indicadores	Valor
Tasa de descuento	12%
TIR	47%
VAN USD	1.027.087
PayBack	2,5 años

El 31 Gráfico se observa el flujo de caja:

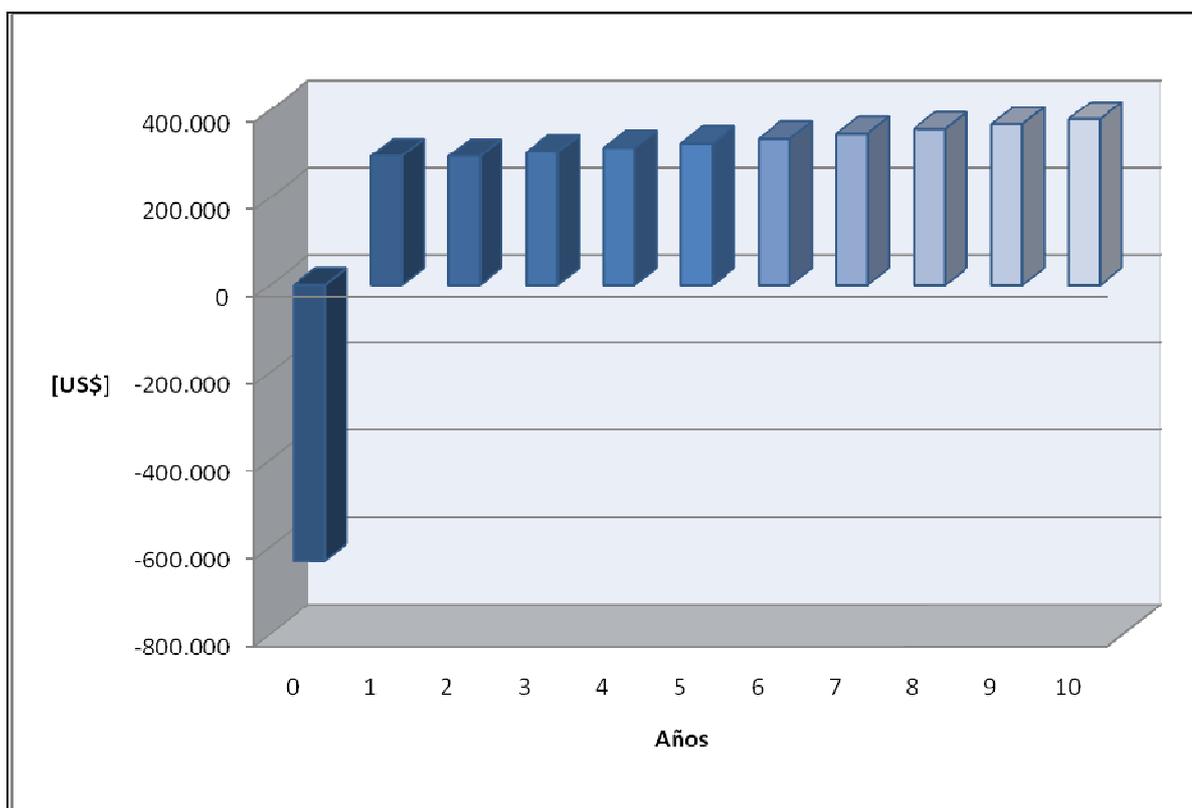


Gráfico 31: Flujo de caja acumulado.

11.4. Análisis de sensibilidad.

11.4.1. Variación en el capital de inversión.

Se analizará el comportamiento del proyecto aumentando y disminuyendo la inversión en un 30%.

	Inversión	Inversión 30% +	Inversión 30% -
Costo Inversión	-631.613	-821.097	- 442.129
Tir	47%	35%	67%
Van	1.027.087	857.904	1.196.268

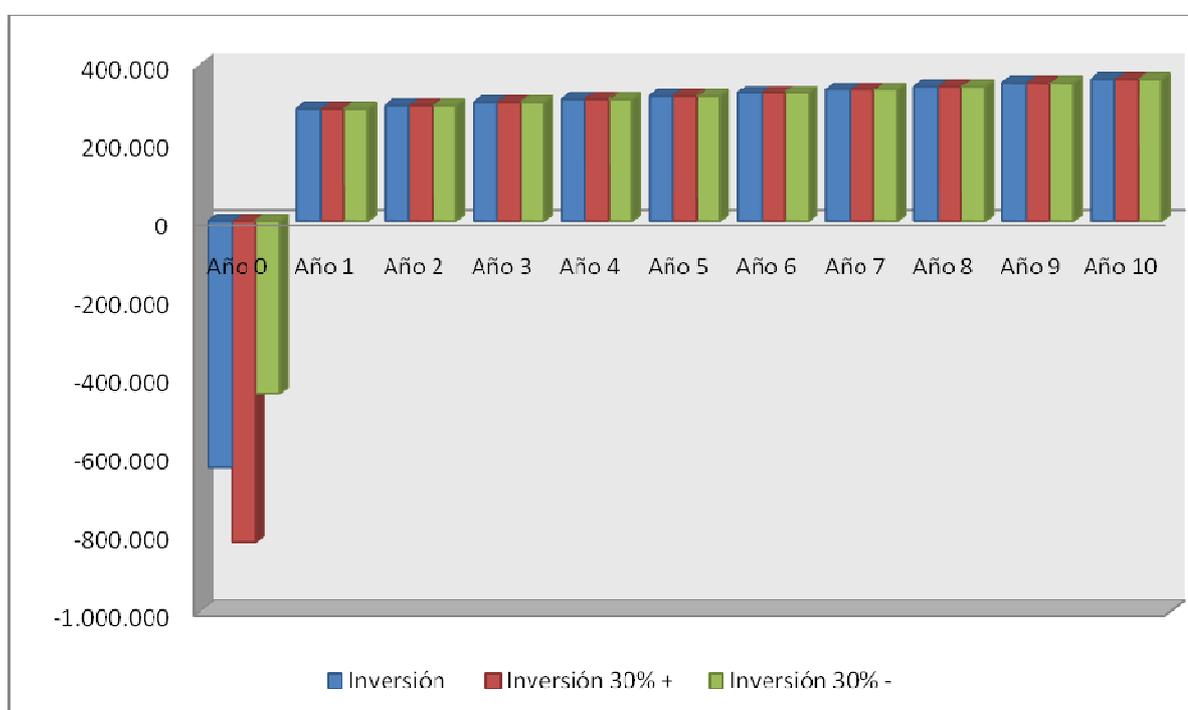


Gráfico 32: Variación de la inversión.

Se puede observar que aun variando en un 30% los costos de inversión el proyecto continuo siendo rentable.

11.4.2. Variación precio de venta.

El precio de venta del producto depende del valor por descargar, del precio del fuel y del porcentaje de hidrocarburos presentes, a continuación se analizara la rentabilidad del proyecto variando los parámetros ya mencionados.

- **Valor por descargar.**

	Precio	Precio 30% +	Precio 30% -
Precio descargar	35,0	45,5	25
Precio Fuel	208	208	208
Precio Total	243	253,5	233
Tir	47%	50%	43%
Van	1.027.087	1.140.582	918.996

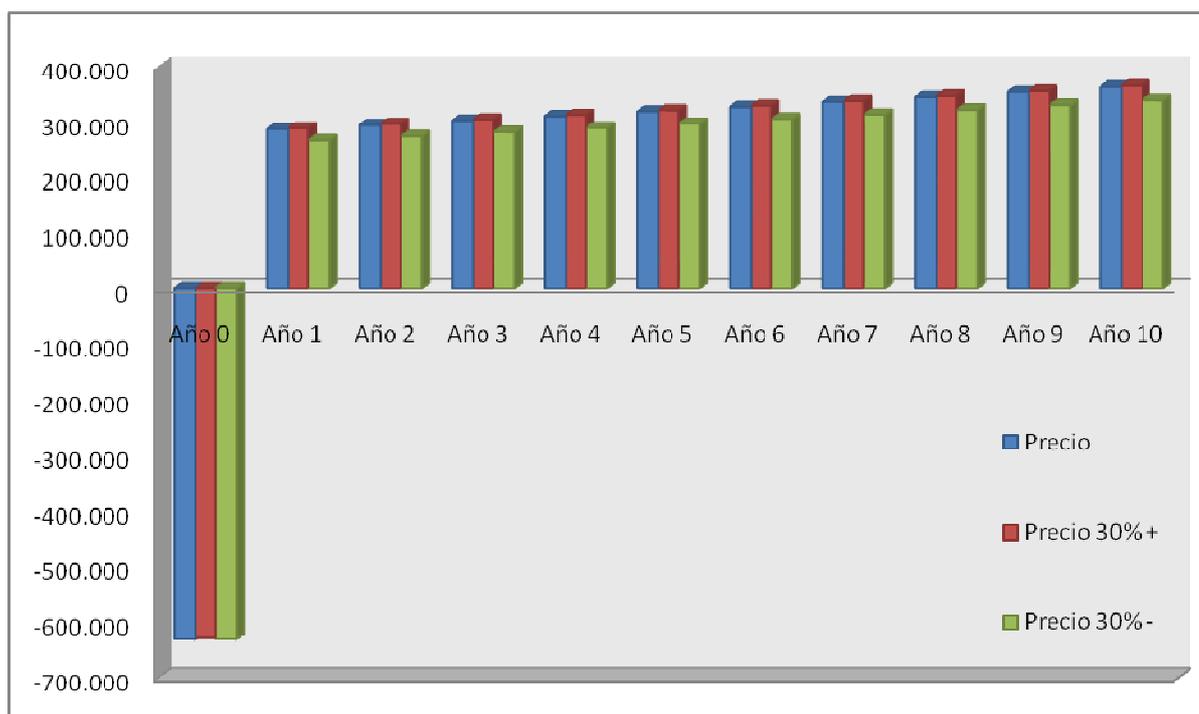


Gráfico 33: Variación del precio de descarga.

La variación del precio de descarga en un 30% no influye considerablemente en la rentabilidad del proyecto.

- Variación precio del Fuel-6.

	Precio	Precio 30% +	Precio 30% -
Precio descargar	35,0	35,0	35
Precio Fuel	208	270	145
Precio Total	243	305	180
Tir	47%	67%	26%
Van	1.027.087	1.697.249	378.542

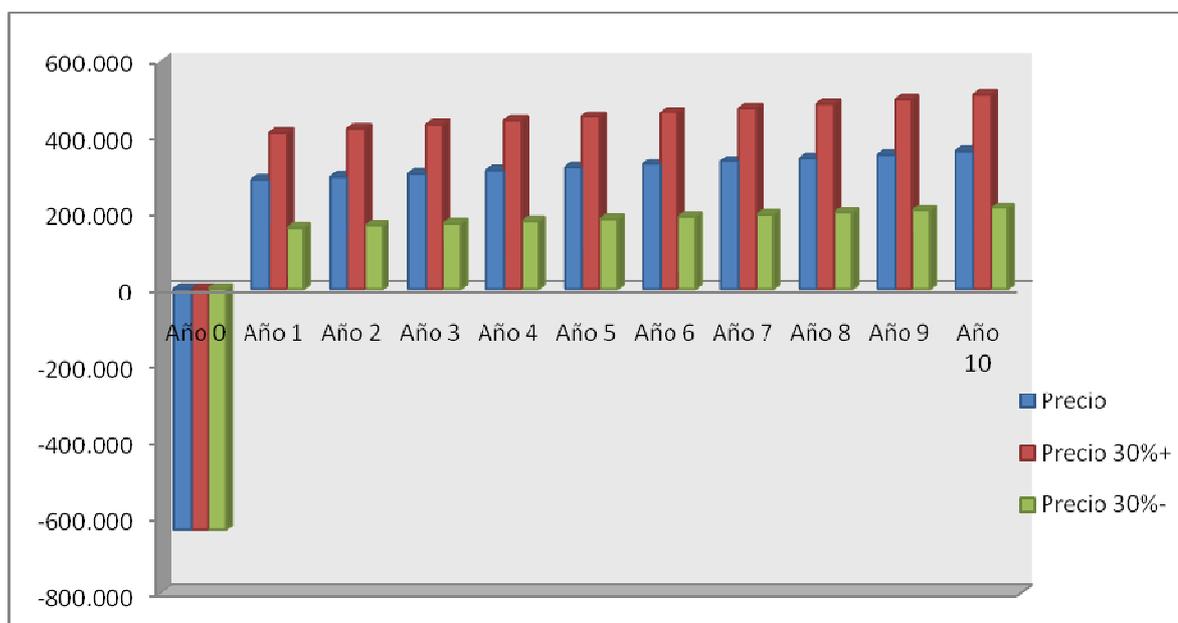


Gráfico 34: Variación del precio Fuel-6.

Es importante destacar que la variación del precio del combustible afecta considerablemente la rentabilidad del proyecto, obteniéndose un aumento y disminución del Tir cercana a un 20%.

- Variación en el precio debido al porcentaje de hidrocarburos presentes en el residuo.

Hidrocarburos	60%	90%	30%
Precio descargar	35,0	35,0	35
Precio Fuel	208	311	103
Precio Total	243	346	138
Tir	47%	80%	7%
Van	1.027.087	2.140.421	-107.866

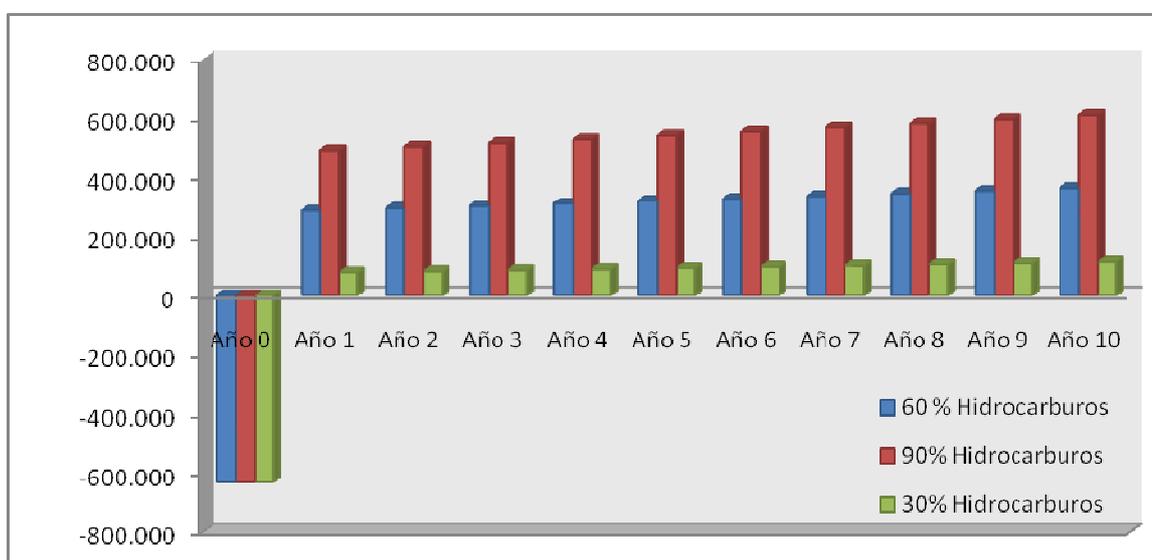


Gráfico 35: Variación del precio en relación a la cantidad de hidrocarburos presentes en el residuo.

Es importante destacar como la disminución en la cantidad de hidrocarburos presentes en el residuo de sentina disminuye la rentabilidad del proyecto, los residuos con 30% de hidrocarburos hacen un proyecto poco atractivo.

11.4.2. Variación en los costos directos de producción.

	Costo	Costo 30% +	Costo 30%-
Costo directo de producción	152.516,0	198.271,0	106.761
Tir	47%	40%	53%
Van	1.027.087	828.467	1.225.706

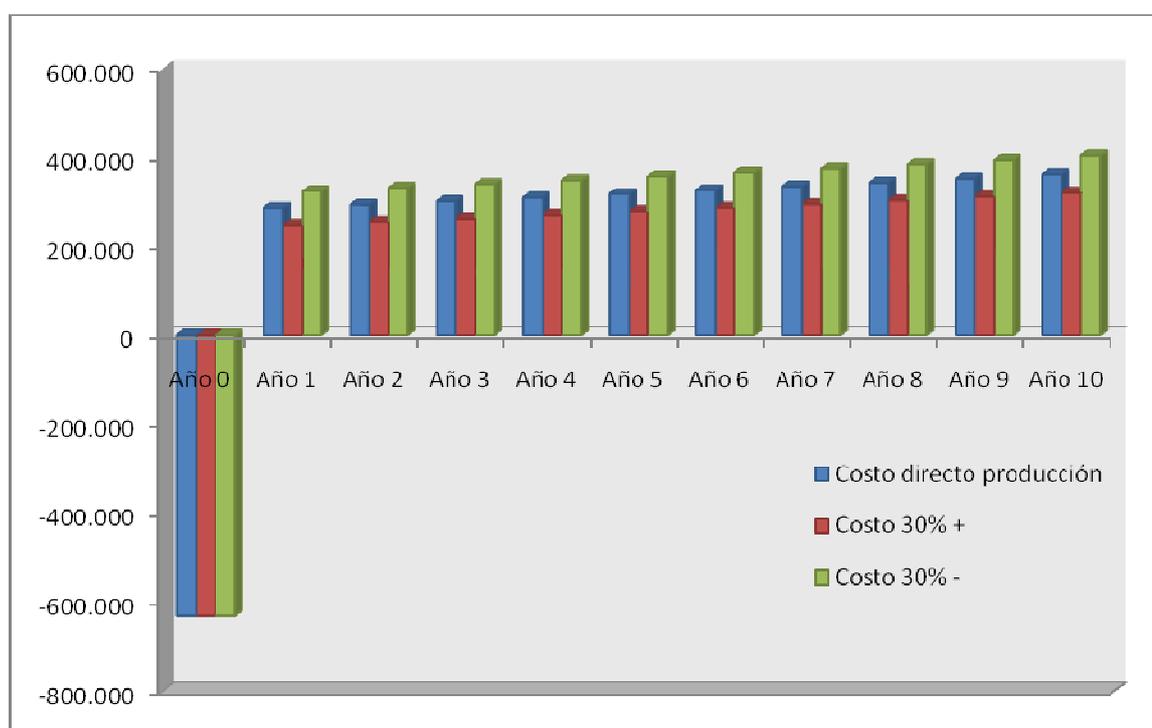


Gráfico 36: Variación costos directos de producción.

11.5. Análisis de resultados obtenidos.

- **Precio venta de producto:**

El precio de venta del combustible alternativo y el precio por el servicio fueron favorables para la inversión.

Además de lo atractivo que resultará para los clientes tener una alternativa más económica de descarga y tratamiento de residuos de sentina, el combustible alternativo a bajo precio será altamente demandado por la actual crisis energética que aqueja a nuestro país.

- **Costo Total de producto.**

El costo total del producto es de 239 M USD ,no existen gastos en materias primas, solo suministros como energía eléctrica para el decantador , filtro centrifugo y reactor electroquímico y vapor utilizado para el intercambiador de calor y en caso de ser necesario en el serpentín.

- **Relación precio costo.**

La relación precio costo es 2.4, es bastante bueno ya que indica que a un menor costo de producción se obtiene altas ganancias.

- **Análisis de TIR.**

El banco central maneja una tasa de interés de 8.2% anual, si se compara con la tasa de 47% obtenida en el proyecto se puede observar que la tasa del proyecto supera a la del banco en 39,8%, haciéndolo un proyecto bastante atractivo.

- **Análisis Valor actualizado Neto.**

El valor actualizado neto es de 1.027 M USD es favorable considerando un capital de inversión de 632 M USD.

- **Análisis Flujo Caja:**

En el flujo de caja podemos observar que desde el año 1 es siempre positivo, y creciente aumentado aproximadamente 3% cada año

- **Periodo de recuperación de Capital**

El periodo de recuperación de capital es menor a 3 años lo que es un indicador más del gran atractivo del proyecto.

CAPÍTULO 12: CONCLUSIONES.

12. Conclusiones.

Es importante para la V región, y en especial para Quintero contar con nuevas empresas dedicadas a la recepción, almacenamiento y tratamiento de residuos de sentina, tanto por las exigencias de normativas vigentes como la poca oferta actual. En este contexto la prestación de este servicio por parte de OXIQUM TERMINAL QUINTERO, se transformará en una alternativa confiable y hecha a la medida para los clientes que demandan este tipo de servicios. Con sus más de 25 años de operación el TERMINAL QUIMICO OXIQUM QUINTERO goza de prestigio y confiabilidad, avalado por sus clientes y partes interesadas, producto de una histórica cultura de operación segura.

Las alternativas conocidas y utilizadas hasta este momento para el tratamiento de estos residuos no son lo suficientemente atractivas y sus procesos de tratamiento se podrían considerar poco eficientes tanto económicamente como ambientalmente, esta situación hizo necesario el desarrollo de una nueva tecnológica capaz de cumplir con todas las exigencias medio ambientales y un bajo costo.

El problema no radicaba en el tratamiento primario del residuo de sentina y la revalorización de los hidrocarburos obtenidos de este, debido a que este proceso se puede realizar por medio de decantadores y filtros centrífugos especializados en este tipo de residuo. Sin embargo para el agua con trazas de hidrocarburos obtenidas de los procesos mencionados anteriormente no existía un equipo especializado, por lo cual se debió desarrollar una nueva alternativa tecnológica.

Conociendo los exitosos resultados de la electroquímica en residuos de la industria petrolera de cualidades similares al agua con traza obtenida de la separación primaria, se procedió a realizar pruebas en un reactor electroquímico piloto para ver si era posible degradar los residuos presentes en estas aguas. Este reactor cuenta con 2 ánodos de Oxido de Titanio y cátodos de acero inoxidable, y se realizaron pruebas a distintas corrientes entre 6- 2 [A] Los resultados obtenidos fueron positivos y se pudo observar una baja en los parámetros medidos.

En cuanto al parámetro DQO medido al inicio y termino de las pruebas en el reactor piloto se observo un baja de cerca de un 60%, lo mismo ocurrió con los parámetros Color y Zinc, además se realizaron pruebas de electroflotación y electrodeposición las cuales aumentaron el rendimiento del reactor.

En base a los resultados obtenidos en el reactor piloto se diseñó un reactor Electroquímico Semibatch capaz de tratar 2 toneladas horas de aguas con un contenido inicial de DQO de 3500 (mg/l) degradándolo hasta obtener 60 (mg/h), utilizando 40 ánodos de Oxido de Titanio y 39 cátodo de acero inoxidable con una corriente de 57 [A].

Si bien los resultados obtenidos y el diseño del reactor fueron exitosos es importante destacar que se podría mejorar la eficiencia del proceso por medio de la utilización de otro tipo de ánodos, incluyendo electroflotación y electrodeposición en el proceso, para lo cual se debería realizar otro tipo de pruebas, con ánodos de distintos materiales.

Una vez definido el proceso y habiendo desarrollado una solución económica y ecológica para el tratamiento de las aguas con trazas, se procedió a realizar el análisis económico de este proyecto.

Del análisis económico se puede deducir que, si bien el servicio de recepción y almacenamiento residuo es un proyecto rentable, aumenta su atractivo al revalorizar el hidrocarburo y venderlo como combustible alternativo, esto basado en los parámetros medidos TIR 47% , VAN 1.0275 M USD, PayBack menor a 3 años.

Finalmente se puede concluir que el proyecto es rentable por lo cual es conveniente realizar los estudios de preinversión necesarios para la puesta en marcha de este, no obstante se debe considerar el riesgo de la innovación y realizar los estudios necesarios para disminuir esta incertidumbre.

ANEXOS.

Anexo A: Datos Estudio de Mercado.

A.1. Recaladas y Faenas de descarga de sentina en la V región.

A.1.1. Número de recaladas de naves nacionales y extranjeras por puertos año 2006.

PUERTOS	ENE		FEB		MAR		ABR		MAY		JUN		JUL		AGO		SEP		OCT		NOV		DIC		TOTALES		
	NAC	EXT	NAC	EXT	TOTAL																						
ARICA	3	29	4	20	5	35	2	21	5	21	3	27	2	24	4	22	3	28	4	27	4	23	5	19	44	296	340
IQUIQUE	8	58	10	47	12	57	4	48	10	50	7	62	11	60	9	59	10	53	12	48	10	49	9	51	112	642	754
PUNTA PATACHE	3	3	1	7	1	10	2	4	5	7	2	9	3	5	5	10	2	8	3	6	3	7	5	5	35	81	116
PATILLOS	1	10	2	8	3	6	2	2	3	1	2	9	1	8	5	8	2	7	5	10	3	11	1	10	30	90	120
TOCOPILLA	3	6	1	7	3	4		6	4	7	4	7	3	7	7	10	3	5	5	8	4	5	3	6	40	78	118
MEJILLONES	7	23	5	15	6	18	8	18	4	18	6	23	8	21	7	20	4	15	7	17	8	19	11	28	81	235	316
MICHILLA COVE	1	1		1	1	1	1					1	1			1	1				1	1	1		7	6	13
ANTOFAGASTA	7	32	8	25	8	32	10	34	9	33	7	32	7	30	9	28	5	26	7	35	7	19	10	31	94	357	451
CALETA COLOSO		8		11	1	8		5		9		6		7		4		4		5		9		5	1	81	82
CHAÑARAL / BARQUITO	1	2	1	3	1	3	4	2	3	4	3	6	2	5	1	5	3	5	2	4	1	4	3	5	25	48	73
CALDERA CALDERILLA	4	15	2	5	5	4	6	3	5	3	5	3	6	2	7	2	7	3	6	1	5	6	5	13	63	60	123
HUASCO GUACOLDA	6	2	4	4	5	5	5	5	6	6	6	2	4	6	6	4	4	8	6	5	6	4	4	7	62	58	120
COQUIMBO		33	1	36	1	15	1	3		2		2		2	3	1		1	1			3	1	25	8	123	131
GUAYAGAN	5	2	5	2	7	2	7	2	7	2	6	4	6		7	2	6	2	8	1	6	3	6	4	76	26	102
PUNTA CHUNGO		3		4	1	3		5		2		5		4		4		5		2		6		6	1	49	50
QUINTERO	77	21	58	25	83	25	68	24	62	30	65	29	66	27	67	31	56	26	52	34	65	26	73	21	792	319	1.111
VENTANAS		5		10	1	6		10	2	6		11	1	5	2	5		4		2	1	13	2	8	9	85	94
VALPARAISO	52	94	57	105	66	126	54	99	60	77	51	72	61	70	44	72	45	77	48	72	52	75	55	91	645	1.030	1.675
ISLA JUAN FERNANDEZ	1		3	3	2		1		2		1		1		3		2		1		4		3	1	24	4	28
ISLA DE PASCUA	2		1	5		1	3	3	1				1		3		1		1	1	2		3	1	18	11	29
SAN ANTONIO	52	74	29	75	35	83	25	71	37	76	31	73	33	81	30	68	25	67	31	65	27	65	30	61	365	839	1.224
PENCO			2	3	1		2	3	1	5	2	1	4	6	4	1	2	5	3	2	1	3	1		23	29	52
LIRQUEN	3	26	4	23	4	20	6	31	5	27	3	29	2	26	7	18	5	28	8	24	3	20	6	22	56	294	350
TALCAHUANO	19	17	17	11	20	21	16	25	29	35	19	43	26	32	19	34	22	25	22	23	13	17	19	19	241	302	543
SAN VICENTE	42	30	38	34	34	36	27	48	40	50	32	62	42	51	29	62	35	55	38	50	31	40	29	37	417	555	972
CORONEL	6	14	9	13	5	13	6	22	8	14	7	17	4	13	5	12	5	14	6	17	8	8	8	13	77	170	247
CORRAL	1		1	1	4	3	2	1	2	1	1	1	1	1	2	3		1			1	3	1	3	12	21	33
PUERTO MONTT	15	14	12	25	13	14	14	8	16	3	13	1	17	3	16	2	14	3	16		12	5	13	8	171	86	257
*REGIONAL PUERTO MONTT	432		414		385		374		430		397		428		406		389		370		340		305		4.670	0	4.670
CALBUCO		1	1	2				2		1		1			2	1	1		1			2		2	2	15	17
*REGIONAL CALBUCO	16		8		10		14		17		17		13		19		11		17		12		12		166	0	166
*CASTRO	36	5	42	8	38	1	24		13		15		15		23		35		14		11	2	51	3	317	19	336
*ANCUD		1				2	1		1				2	1						1					5	4	9
*QUELLON (1)	86		80		89		71		65		87		72		64		59		63		50		51		837	0	837
*QUEMCHI	18		8		10		16		7		10		11		9		10		16		11		9		135	0	135
*CHONCHI	4		12		10		8		7		13		8		10		16		15		15		5		123	0	123
*CHAITEN	41		38		30		38		28		34		26		24		29		24		24	1	34		370	1	371
*MELINKA	21		20		19		18		24		27		30		25		23		24		20		22		273	0	273
*PUERTO AGUIRRE	9		10		10		7		12		8		12		18		20		19		17		22		164	0	164
*PUERTO CISNES	15		15		14		11		14		15		14		16		9		17		10		12		162	0	162
CHACABUCO	18	8	12	14	13	6	15	1	11	1	12		13	13	2	10	1	10	2	17	5	15	4	159	44	203	
*REGIONAL CHACABUCO	58		56		85		54		46		56		64		45		72		125		124		120		905	0	905

A.1.2. Recalada 2006, Valparaíso, Quintero, San Antonio.

	San Antonio	Quintero	Valparaíso
Enero	106	98	146
Febrero	104	83	162
Marzo	118	108	192
Abril	96	92	153
Mayo	113	92	137
Junio	104	94	123
Julio	114	93	133
Agosto	98	98	114
Septiembre	92	82	122
Octubre	96	86	120
Noviembre	92	91	127
Diciembre	91	94	146
Total	1224	1111	1675

A.1.3. Recalada y faenas de descarga de residuos Valparaíso año 2006.

Mes	Faenas	Toneladas	Recalada
Marzo	19	337,22	192
Abril	20	241,94	153
Mayo	10	165,94	137
Junio	5	92,39	123
Julio	3	104,25	133
Agosto	4	58,85	114
Septiembre	7	129,23	122
Octubre	6	198,83	120
Noviembre	5	210,9	127
Diciembre.	8	210,63	146
Total	87	1750,18	1367

A.1.4. Recalada y faenas de descarga de residuos San Antonio, año 2006.

Mes	Recalada	Faenas	Toneladas
Enero	106	3	91,70
Febrero	104	7	283,06
Marzo	118	4	83,95
Abril	96	5	115,23
Mayo	113	4	168,80
Junio	104	4	96,06
Julio	114	6	111,38
Agosto	98	6	108,08
Septiembre	92	5	153,82
Octubre	96	5	136,13
Noviembre	92	4	85,50
Diciembre	91	6	123,11
Total	1224	59	1556,82

A.1.5. Recalada y faenas de descarga de residuos Quintero, año 2006.

Mes	Recalada	Faenas	Toneladas
Enero	98	1	7
Febrero	83	1	15
Marzo	108	2	45
Abril	92	1	25
Mayo	92	3	60
Junio	94	0	0
Julio	93	1	5
Agosto	98	0	0
Septiembre	82	1	3
Octubre	86	1	3
Total	926	11	163

A.1.6. Recalada y faenas de descarga de residuos Quintero, estimada año 2006.

Mes	Recalada	Faenas	Toneladas
Enero	98	6	127,4
Febrero	83	4	107,9
Marzo	108	7	140,4
Abril	92	4	119,6
Mayo	92	5	119,6
Junio	94	5	122,2
Julio	93	4	120,9
Agosto	98	6	127,4
Septiembre	82	4	106,6
Octubre	86	4	111,8
Noviembre	91	4	118,3
Diciembre	94	5	122,2
Total	1111	58	1444,3

A.2. Generadores residuos de sentina en la V región.

A.2.1 Generadores de residuos Valparaíso, año 2006.

Generador.	Faenas.	Toneladas.
Agunsa	2	26,88
Broom	13	303,35
Capitanía Puerto	1	51,88
Carle	11	136,38
Ian Taylor	3	30,81
Inchcape	6	235,95
N y K Sudamérica	1	10,94
Saam	26	387,29
Seasafe	4	237,43
Sociber	2	8,24
Ultramar	13	303,65
Land Marine	2	50,79
Humboldt	1	5
Empremar	1	3,06
B y M	1	20
Total	87	1811,65

A.2.2. Generadores de residuos San Antonio, año 2006.

Generador	Faenas	Ton
Agental	1	27,76
Agunsa	8	136,03
B Y M	3	80,84
Ian Taylor	6	82,28
Maersk Chile	10	545,53
N y K	1	26,99
Nachipa	6	93,05
Saam	3	59,19
Somarco	5	78,69
Southern	4	82,8
Ultramar	12	343,66
Total	59	1556,82

A.2.3. Generadores de residuos Quintero, año 2006.

Naviera	Toneladas
Inchcape	101,17
Ultramar	277,55
Ian Taylor	48,49
Broom	101,71
SAAM	191,44
Agental	16,26
B y M Marítima	191,44
Otros	516,24
Total	1444,3

A.3. Empresas transportistas de residuos de sentina en la V región, año 2006.

A.3.1. Transportistas de residuos Valparaíso 2006.

Transportista	Faenas	Toneladas
Crowan	10	207,81
GTA	1	17,31
Ilica	21	612,63
Interservice	48	835,5
T. Balbontín	2	8,24
Otros Transp.	5	130,15
Total	87	1811,64

A.3.2. Transportistas de residuos San Antonio, 2006.

Transportista	Faenas	Toneladas
Crowan	9	263,5
Ilica	43	1171,64
Interservice	3	38,88
T. Lonquén	4	82,8
Total	59	1556,82

A.4. Destino final de residuos de sentina en la V región, año 2006.

A.4.1. Destino final de residuos de sentina, Valparaíso 2006.

Mes	Crowan	Bravo Energy	Soza	Desconocido	Total
Marzo	284,09	-	53,18	0	337,22
Abril	134,05	107,89		0	241,94
Mayo	18,88	116,14	25,92	5	165,94
Junio	-	66,6	-	25,79	92,39
Julio	32,369	51,88	-	20,001	104,25
Agosto	17,31	16,54	-	25	58,85
Septiembre	65,5	38,5	25,23	0	129,23
Octubre	189,23	6,54	-	3,06	198,83
Noviembre	79,79	131,11	-	0	210,9
Diciembre	193,73	16,9	-	0	210,63
Total	1014,949	552,1	104,33	78,851	1750,18

A.4.2. Destino final de residuos de sentina, San Antonio 2006.

	Ilica	Interservice	Crowan	Transportes Lonquén	Total
Enero	73,35	18,35	0	0	91,7
Febrero	160,01	19,66	103,39	0	283,06
Marzo	67,15	0	16,8	0	83,95
Abril	75,46	0	11,77	28	115,23
Mayo	147,55	0	0	21,25	168,8
Junio	88,19	0	7,87	0	96,06
Julio	1,83	0	76	33,55	111,38
Agosto	101,02	0,87	6,19	0	108,08
Septiembre	112,34	0	41,48	0	153,82
Octubre	136,13	0	0	0	136,13
Noviembre	85,5	0	0	0	85,5
Diciembre	123,11	0	0	0	123,11
Total	1171,64	38,88	263,5	82,8	1556,82

A.5. Características de los destinatarios finales de residuos de sentina.

Crowan.

Ubicación: Av. Bernardo O'Higgins N° 1907, San Antonio.

Rubro: planta de tratamiento para residuos industriales de naves y aceites usados.

Situación actual: Recibe la mayor cantidad de residuos de sentina de la V región.

Química Soza.

Ubicación: Eucaliptus s/n, parcela N° 110, loteo N° 2, Aguas Buenas, San Antonio.

Rubro: Recuperación de productos Químicos.

Situación actual: Recibe gran parte de los residuos de sentina de la V región debido al convenio con Ilica.

Bravo Energy.

Ubicación: Av. Las Industrias N° 12.600, Maipú, Santiago.

Rubro: Planta de tratamiento de residuos industriales.

Situación actual: Recibe una pequeña parte de los residuos de sentina de la V región, sin embargo recibe gran parte de los residuos tratados.

Coactiva.

Ubicación: Av. El Bosque Norte 0177, Piso 5, Las Condes, Santiago

Rubro: Disposición final de residuos mediante incineración en horno cementero.

Situación actual: No recibe residuos de sentina de la V región debido a la mala calidad del residuo.

Anexo B: Diseño de serpentín.

Es necesario contar con un serpentín para mantener la temperatura del estanque sobre 40°C para evitar el aumento de la viscosidad del residuo y los problemas que esto conlleva.

B.1. Cálculos de requerimientos de calefacción.

B.1.1. Condiciones de diseño:

- Temperatura de descarga desde el buque 50[°C]
- Temperatura de almacenamiento de residuo 40[°C]
- Temperatura ambiente en días fríos 10[°C]
- Velocidad del viento 20 [Km/h]
- Propiedades del estanque 206.
- Características del estanque.

Diámetro	[mm]	5.082
Altura 98%	[mm]	7.940
Espesor	[mm]	6,95
A_{MANTO}	[m ²]	126,8
A_{TECHO}	[m ²]	24,3
A_{FONDO}	[m ²]	20,3
T almacenamiento	[°C]	40

B.2. Coeficiente combinado de transferencia de calor.

El método habitualmente usado en el terminal y desde mi punto de vista más conveniente para calcular las pérdidas de calor desde la superficie es el que combina los coeficientes de convección y radiación, estos valores dependen de los siguientes factores:

- El tipo y posición de la superficie.
- Velocidad del viento.

- Diferencia de temperatura entre la superficie externa y la temperatura ambiente.

Estos datos son relacionados en la siguiente ecuación:

$$h = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} (a + b\Delta t_0) \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right]$$

Donde:

Γ_1 : es un factor adimensional que depende de la superficie.

Γ_2 : depende de la velocidad del viento y la diferencia de temperaturas, esta dado por la figura

Δt_0 : Corresponde a la diferencia de temperaturas

a y b : Son constantes cuyos valores son los siguientes $a = 1,2 \left[\frac{\text{Btu}}{\text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right]$, $b = 0,0048 \left[\frac{\text{Btu}}{\text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F} \cdot \text{hr}} \right]$

B.2.1. Tabla factor Γ_1

	45° Slope		Horizontal	
	Vertical Upperside	Underside	Upperside	Underside
Flat	1.250	1.440	1.065	0.875
Cylindrical	1.187	1.100		1.000

B.2.2. Diagrama factor Γ_2

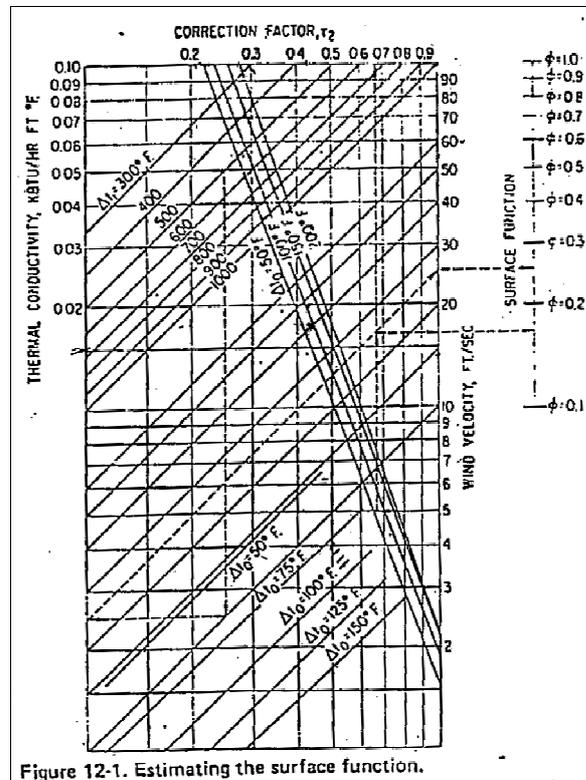


Figure 12-1. Estimating the surface function.

Obteniéndose los siguientes valores.

$T_{\text{ALMACENAMIENTO}}$	[°C]	40
T_{AMBIENTE}	[°C]	10
Δt_a	[°C]	30
Δt_a	[°F]	54
V_{VIENTO}	[km / h]	20
V_{VIENTO}	[ft / s]	18,2
Γ_1	adimensional	1,187
Γ_2	adimensional	0,40
h_0	[Btu / h ft ² °F]	4,33
h_0	[w/m ² C]	22,16

$$h = \frac{1,187}{0,40} (1,2 + 0,0048 \cdot 54) \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot \text{°F}} \right]$$

$$h = 4,33 \left[\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \right] \left(22,16 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right)$$

B.3. Coeficiente global de transferencia de calor.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{\Delta x}{k}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

Siendo:

U: coeficiente global de transferencia de calor. $\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$

h: coeficiente combinado de transferencia de calor. $\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$

Δx : Espesor del manto. [m]

k: Coeficiente de conductividad térmica. $\left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \right]$

h	23	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$
X espesor	0,00695	m
k	54	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \right]$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{23} + \frac{0,00695}{54}} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

$$U = 22,93 \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \right]$$

B.4. Perdidas de calor en el manto.

$$Q_m = U \cdot A_m \cdot \Delta t [\text{W}]$$

Reemplazando los valores

$$Q_m = 22,93 \cdot 126,8 \cdot 40 [\text{w}]$$

$$Q_m = 116.300,96 [\text{w}]$$

B.4.1 Pérdidas totales en estanque.

Para calcular las pérdidas totales se consideró que las perdidas por techo y fondo corresponden a un 10% de las perdidas por manto. En base a esto obtenemos:

$$Q_t = 1,1 \cdot Q_m [\text{w}]$$

$$Q_t = 127.931,056 [\text{w}]$$

B.5. Cálculos para el diseño del serpentín.

El serpentín trabajará con vapor saturado a 700 Kpa (a) El material seleccionado será acero carbono schudle 80.

Vapor saturado	
101,53	psi
700	kpa

Desde "Chemical Engineer's Handbook" (Perry) Capítulo 11 "Equipos de transferencia de calor", se puede obtuvo las ecuaciones que modelan el diseño de un intercambiador de calor de tipo Coil o "serpentín"

$$A_c = \left[\frac{Q}{\theta_h} + U_s \cdot A_s \cdot \left(\frac{t_f + t_0}{2} - t' \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{U_c \cdot \left(t_f - \left(\frac{t_f + t_0}{2} \right) \right)} \right]$$

Donde

A_c = Área de transferencia de calor del serpentín. [ft^2]

Q	=	Calor necesario entregar [BTU]
θ_h	=	Tiempo [hora]
U_s	=	Coefficiente de transferencia de calor por los lados [BTU/hora ft ² °F]
A_e	=	Área equivalente [ft ²]
t_f	=	Temperatura del fluido caliente [°F]
t'	=	Temperatura de equilibrio [°F]
t_0	=	Temperatura inicial del fluido frío [°F]
U_c	=	Coefficiente de transferencia de calor del serpentín [BTU/hora ft ² °F]
F	=	Factor de seguridad. (1,1)

Tabla 54: Tabla 11-1 Manual del Ingeniero Químico Perry

Application	Fluid	U_i	A_i
Tanks on legs, outdoors, not insulated	Oil	3.7	$0.22 A_1 + A_3 + A_7$
	Water at 150°F	5.1	$0.16 A_1 + A_3 + A_7$
Tanks on legs, outdoors, insulated 1 in.	Oil	0.45	$0.7 A_1 + A_3 + A_7$
	Water	0.43	$0.67 A_1 + A_3 + A_7$
Tanks on legs, indoors, not insulated	Oil	1.5	$0.53 A_1 + A_3 + A_7$
	Water	1.8	$0.35 A_1 + A_3 + A_7$
Tanks on legs, indoors, insulated 1 in.	Oil	0.36	$0.8 A_1 + A_3 + A_7$
	Water	0.37	$0.73 A_1 + A_3 + A_7$
Flat-bottom tanks, f outdoors, not insulated	Oil	3.7	$0.22 A_1 + A_3 + 0.43 D_1$
	Water	5.1	$0.16 A_1 + A_3 + 0.31 D_1$
Flat-bottom tanks, f outdoors, insulated 1 in.	Oil	0.36	$0.7 A_1 + A_3 + 3.9 D_1$
	Water	0.37	$0.16 A_1 + A_3 + 3.7 D_1$
Flat-bottom tanks, indoors, not insulated	Oil	1.5	$0.53 A_1 + A_3 + 1.1 D_1$
	Water	1.8	$0.35 A_1 + A_3 + 0.9 D_1$
Flat-bottom tanks, indoors, insulated 1 in.	Oil	0.36	$0.8 A_1 + A_3 + 4.4 D_1$
	Water	0.37	$0.73 A_1 + A_3 + 4.5 D_1$

*Based on typical coefficients.
†The ratio $(t - t_2)/(t - t')$ assumed at 0.85 for outdoor tanks. °C = (°F - 32)/1.8; to convert British thermal units per hour-square foot-degrees Fahrenheit to joules per square meter-second-kelvins, multiply by 5.6783.

Desde la tabla 54 se obtiene el coeficiente de transferencia de calor por los tubos y la ecuación para el área equivalente:

$$U_s = 3,7 [\text{BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}]$$

$$A_s = 0,22 \cdot A_t + A_b + A_d$$

Donde:

$$A_t = \text{Área del tope del estanque [ft}^2\text{]}$$

$$A_b = \text{Área de la base del estanque [ft}^2\text{]}$$

$$A_s = \text{Área del manto [ft}^2\text{]}$$

En base a la tabla 54 se calcula:

$$A_s = 0,22 \cdot 261,563 + 218,5074 + 1364,864$$

$$A_s = 1640,91 [\text{ft}^2] (152,44 \text{ m}^2)$$

Posteriormente, para obtener el área final que se necesita para el serpentín, se debe encontrar el valor de U_c . Estos valores se pueden obtener desde el "Chemical Engineer's Handbook" (Perry)

Tabla 55: Tabla 11-6 Manual del Ingeniero Químico Perry.

Hot side	Cold side	Clean-surface coefficients		Design coefficients, considering usual fouling in this service	
		Natural convection	Forced convection	Natural convection	Forced convection
Heating applications:					
Steam	Watery solution	250-500	300-550	100-200	150-275
Steam	Light oils	50-70	110-140	40-45	60-110
Steam	Medium lube oil	40-60	100-120	25-40	50-100
Steam	Bunker C or No. 6 fuel oil	20-40	70-90	15-30	60-80
Steam	Tar or asphalt	15-35	50-70	15-25	40-60
Steam	Molten sulfur	35-45	45-55	20-35	35-45
Steam	Molten paraffin	35-45	45-55	25-35	40-50
Steam	Air or gases	2-4	5-10	1-3	4-8
Steam	Molasses or corn sirup	20-40	70-90	15-30	60-80

En la tabla se puede encontrar los coeficientes de transferencia de calor para el fuel Oil número 6, el cual es se asemeja bastante al residuo en cuestión, el valor de U_c utilizado será de 80 [BTU/hora ft² °F], debido a que al estanque se le implementara un agitador.

Reemplazando en la ecuación:

$$A_c = \left[\frac{Q}{\theta_h} + U_s \cdot A_s \cdot \left(\frac{t_f + t_0}{2} - t' \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{U_c \cdot \left(t_f - \left(\frac{t_f + t_0}{2} \right) \right)} \right]$$

Q	[BTU]	436518,88
θ_h	[hora]	1
U_s	[BTU/hr ft ² °F]	3,7
A_s	[ft ²]	1640,91
t_f	[°F]	330
t'	[°F]	104
t_0	[°F]	50
U_c	[BTU/hora ft ² °F]	90
F	adimensional	1,1

$$A_c = \left[\frac{436518,88}{1} + 3,7 \cdot 1640,91 \cdot \left(\frac{330 + 50}{2} - 104 \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{90 \cdot \left(330 - \left(\frac{330 + 50}{2} \right) \right)} \right] \cdot 1,1$$

$$A_c = 83,69 [ft^2] = 7,775 [m^2]$$

Una vez obtenida el área específica es necesario conocer el diámetro y número de vueltas del serpentín, para lo cual se debe respetar un rango de velocidad recomendado para el paso del fluido térmico por la unidad. Al ser el fluido de calentamiento vapor saturado, el rango estimado es de 33 a 49 ft/s.

B.6. Cálculo el área de flujo necesaria.

El vapor saturado entrega su calor latente, por lo que entra al serpentín un gran volumen de vapor por hora y sale un pequeño volumen de líquido. De las tablas de vapor:

P	kpa	700
λ	Kj/kg	2107,4
$v_{\text{Líquido}}$	m ³ /kg	0,001108
v_{Vapor}	m ³ /kg	0,273
T	°C	165

El calor necesario para mantener la temperatura en el estanque es de 460551,8 [Kj/h], para esto bastaría con 218,54 [kg/h], sin embargo se considera 90% de eficiencia, debido a puede condensar un 10% del vapor, sin haber entregado el calor al residuo, en base a esto aumento la masa a 240,39 [Kg/h], y cálculo el flujo por el serpentín.

Considerando una calidad de 0,75.

$$v = v_v \cdot x + v_l \cdot (1 - x) \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

$$v = 0,273 \cdot 0,75 + 0,001108 \cdot (1 - 0,25) \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

$$v = 0,205 \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

$$F = v \left[\frac{m^3}{kg} \right] \cdot m \left[\frac{kg}{h} \right]$$

$$F = 0,205 \left[\frac{m^3}{kg} \right] \cdot 218,54 [kg]$$

$$F = 44,8 \left[\frac{m^3}{h} \right]$$

$$F = 0,441 \left[\frac{ft^3}{s} \right]$$

$$A_{Flujo} = \frac{F [ft^3/s]}{v_{recomendada} [ft/s]}$$

$$A_{Flujo} = \frac{0,441 [ft^3/s]}{49 [ft/s]}$$

$$A_{Flujo} = 0,009 [ft^2]$$

$$D_i = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{Flujo}}{\pi}} [ft]$$

$$D_i = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,009}{\pi}} [ft]$$

$$D_i = 0,107 [ft] = 1,285 [in]$$

Los serpentines no deben poseer un D_o mayor a 6[in], el diámetro calculado está bajo este valor por lo cual no habría problema. Desde la tabla 11 “Apéndice Datos para Calculo” del libro de transferencia de calor Kern obtengo los datos para el tubo, considerando que es acero carbono schedule 80.

Nominal	1,5	in
D_i	1,5	in
D_o	1,9	in

El largo del tubo de acero carbono 1,5`` Schedule 80 que utilizaremos para el serpentín está dado por la relación:

$$A_c = \pi \cdot r_o \cdot L$$

$$L = \frac{A_c}{\pi \cdot d_o}$$

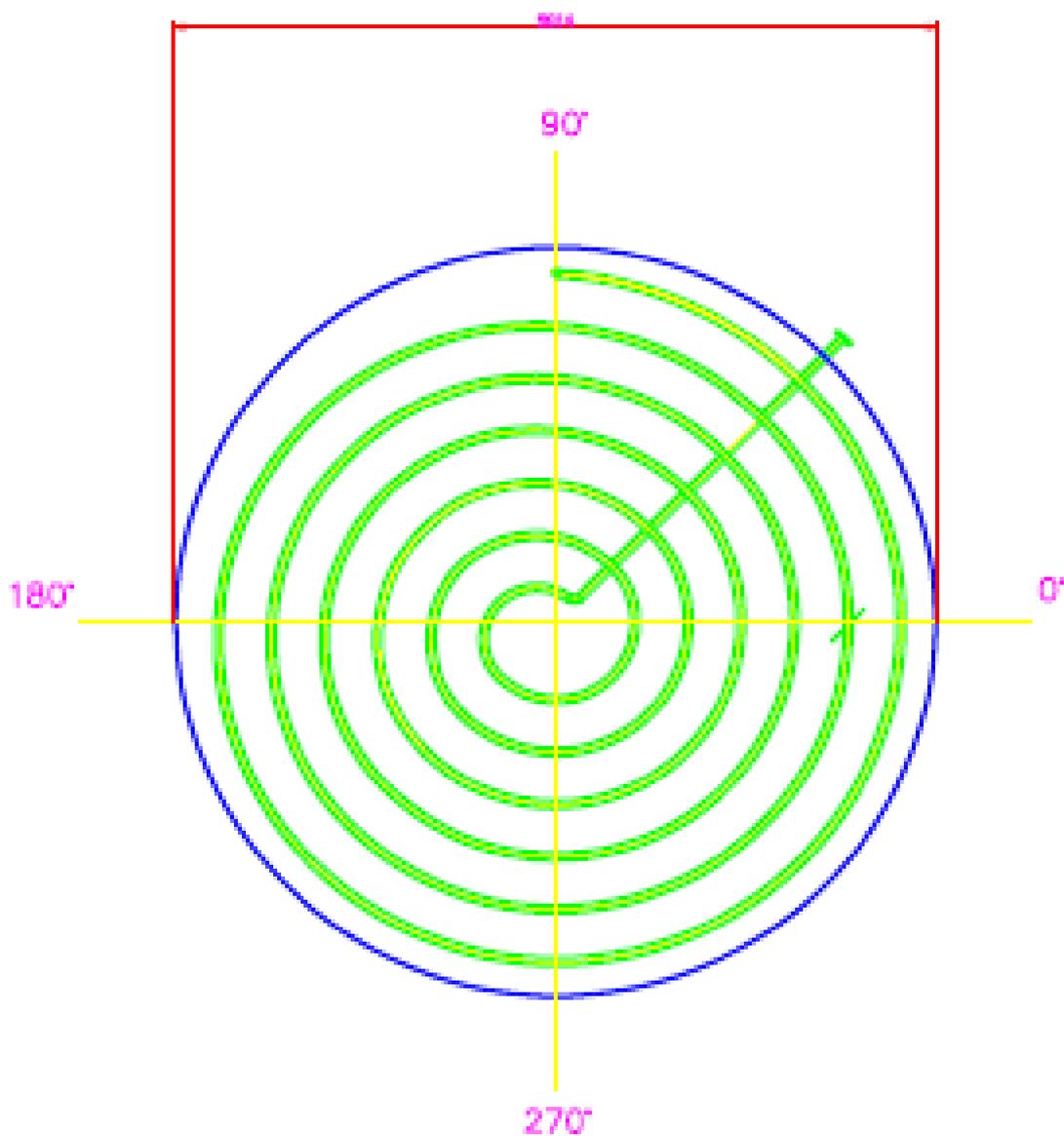
$$L = \frac{83,69}{\pi \cdot \frac{1,500}{12}} [ft]$$

$$L = 213,115 [ft] = 64,96 [m]$$

Considerando una separación de 0,350[m] se obtiene aproximadamente 7 vueltas, con un diámetro inicial de 0,350[m], para el serpentín en espiral obtenemos:

Sección	Longitud [m]
Entrada	7,500
Vuelta 1	1,200
Vuelta 2	3,950
Vuelta 3	6,250
Vuelta 4	8,450
Vuelta 5	10,450
Vuelta 6	12,650
Vuelta 7	13,150
Salida	1,400
Total	65,00

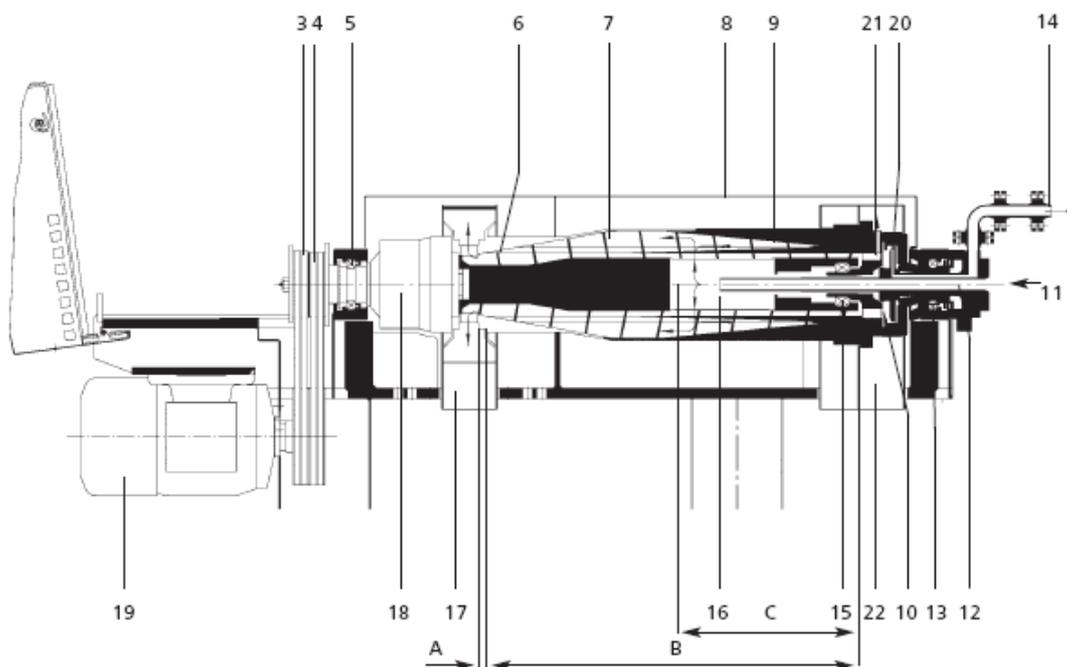
B.7. Diagrama Serpentín.



Anexo C: Decantador Westfalia CD-305.

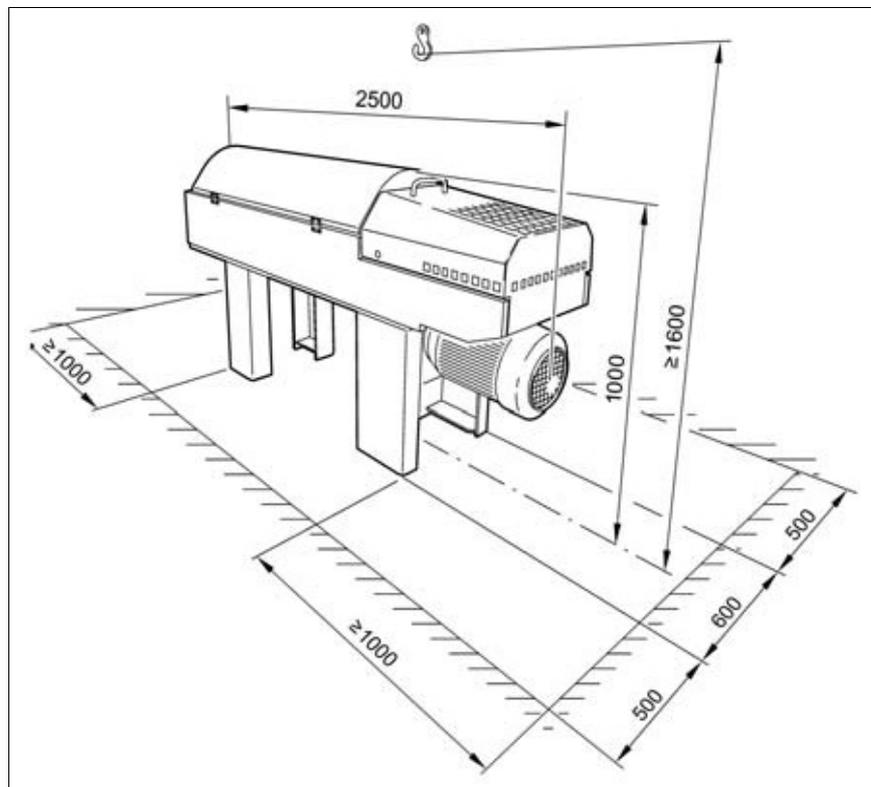
Decantador de 3 fases, descarga de fase líquida ligera a través de un tubo regulador, y de la fase líquida pesada mediante el rodete centrífugo.

C.1. Diagrama del decantador.



A Zona de deshidratación	12 Tubo de entrada
B Zona de clarificación	13 Cojinete del tambor
C Zona de separación	14 Descarga a presión del líquido clarificado (fase pesada)
3 Accionamiento del sinfín	15 Cojinete del sinfín
4 Accionamiento del tambor	16 Cámara de distribución
5 Cojinete del tambor	17 Descarga de sólidos
6 Tambor	18 Engranaje
7 Sinfín transportador	19 Motor de accionamiento
8 Bastidor	20 Rodete centrífugo
9 Recinto de centrifugación	21 Tubo regulador
10 Diafragma	22 Descarga por gravedad del líquido clarificado (fase ligera)
11 Alimentación	

C.2. Ficha técnica decantador.



Diámetro	300 mm
Largo/Diámetro	4
Velocidad	Max. 4500 /min
Fuerza G	Max. 3,395
Velocidad a 50 Hz	3000/min
Velocidad a 60 Hz	3600/min
Tipo	IM BB
Protección	IP 55
Rating a 50 HZ	2,2 KW
Decantador (peso)	1600 kg
Motor	180 kg
Motor adicional	25 kg
Capacidad	5 m ³ /h

Anexo D: Diseño Intercambiador de calor concéntrico.

El flujo de entrada será de 3500(L/h) considerando la mayor cantidad que podría entrar a proceso.

El fluido a calentar se considero como una mezcla de 5% de agua y 95% de fuel oil -6, obteniéndose las siguientes propiedades.

Residuo		
δ	59	Lb/ft ³
Rd	0,002	
ΔP	14,504	psi
Cp	0,534	Btu/lb°F
μ	14,489	cp
K	0,08	Btu/hft°F
t1	104	°F
t2	194	°F
Flujo	7161	lb/h

Como fluido de calentamiento se utilizara vapor saturado a 700 kpa, el cual posee las siguientes propiedades.

Vapor		
δ	0,223	Lb/ft ³
Rd	0,0005	
ΔP	101,526	psi
λ	887,1	Btu/lb
μ	0,02	cp
K	0,018	Btu/hft°F
T1,t1	330	°F
T2,t2	330	°F

Realizando un balance de energía obtenemos:

$$Q = m \cdot cp \cdot \Delta t$$

$$Q = 7168,95 \frac{lb}{h} \cdot 0,534 \frac{Btu}{lb^{\circ}F} \cdot (194 - 104) \cdot ^{\circ}F$$

$$Q = 344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]$$

Se calcula la masa de vapor necesaria:

$$m = \frac{Q}{\lambda}$$

$$m = \frac{344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]}{887,1 \left[\frac{Btu}{Lb} \right]}$$

$$m = 388,39 \left[\frac{Lb}{h} \right]$$

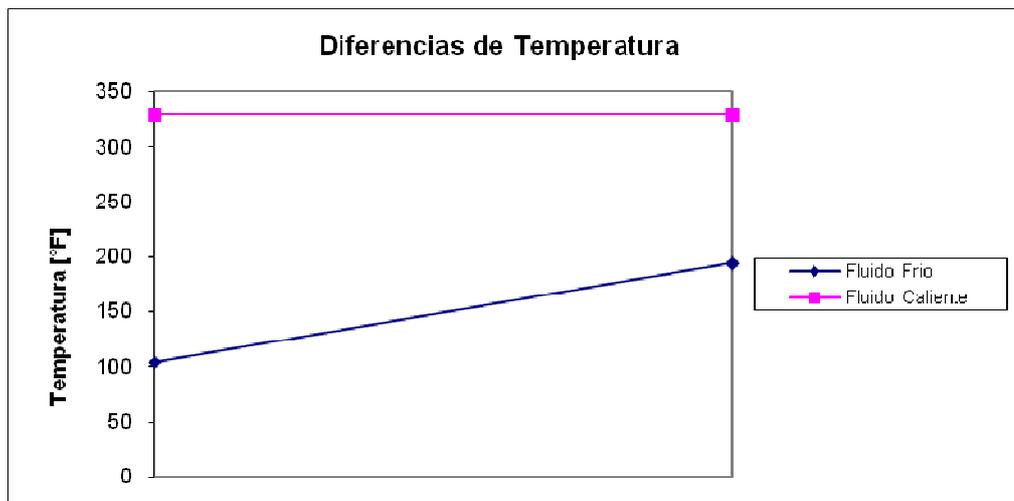
D.1. Selección tipo de intercambiador.

Conociendo la cantidad de calor necesaria y estimando un valor de U_d , de acuerdo a los datos entregados por el libro kern en la tabla 8, para líquidos pesados obtenemos un valor de $50 [lb/in^2]$, el cual nos permitirá estimar el área para poder seleccionar el tipo de intercambiado a utilizar.

Siendo :

$$A = \frac{Q}{U_d \cdot (LMTD)}$$

Considerando las diferencias de temperaturas se calcula LMTD



$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1} \right)}$$

$$LMTD = 177,21[°F]$$

Reemplazando en la ecuación:

$$A = \frac{344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]}{50 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot °F} \right] \cdot 177,21[°F]}$$

$$A = 38,88[ft^2]$$

En base a este análisis preliminar se puede decir que el tipo de intercambiador necesario para el proceso es de tubos concéntricos, debido a que el área es menor a $200[ft^2]$.

D.1.1. Selección de fluido por anulo y tubo.

Para seleccionar la disposición del fluido se considera los siguientes parámetros.

Parámetro	Residuo (5% de agua)	Vapor
Fluido Corrosivo	Si	Si

Fluido sucio	Si	No
Menos Viscoso	No	Si
Mayor presión	No	Si
Fluido mas caliente	No	Si
Flujo mas pequeño	No	Si

En base a la tabla se puede concluir que el fluido que debe ir por tubo es el vapor.

D.2. Diseño de intercambiador de calor concéntrico.

D.2.1. Calculo de Área de flujo requerida.

Velocidades recomendadas:

Líquido Anulo	1-3	ft/s
Vapor Tubo	40-50	ft/s

$$A = \frac{Q}{V} \left[\frac{ft}{s} \right]$$

	Velocidad [pie/s]	Área [in 2]
Anulo	2	2,47
Tubo	45	1,55

En relación a estos datos se busco en la tabla 6.2 del kern (área de tubos y diámetros equivalentes pag 141) los valores que más se asemejen a los calculado obteniendo los siguientes.

Área de Flujo		Anulo		Anulo		Tubo		Tubo	
Anulo	Tubo	De(Δp)	De	Do	Di	Do	Di	at $\left[\frac{Pie^2}{pie} \right]$	af $[in^2]$
2,63	1,5	2,02	0,82	2,88	2,469	1,66	1,38	0,435	3,35

Estos valores corresponden al intercambiador de tubos concéntricos de $2\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{4}$ de acero inoxidable Schedule 40 y se encuentran en pulgadas.

Conocidas las áreas se recalculan las velocidades obteniéndose:

vapor tubo	46,39	ft/s
Residuo anulo	1,88	ft/s

D.2.2. Calculo de coeficientes de transferencia de calor.

Para el vapor por tubo se utilizara el coeficiente obtenido desde referencia³¹, cuyo valor es $1500 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot F} \right]$

El coeficiente de transferencia de calor en el anulo, se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{h_0 * D}{k} = 0,027 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3}$$

Se calculan los números adimensionales Reynolds y Pradal obteniendo los siguientes valores:

Reynolds	2118,44
Pradal	234,05

$$h_0 = 0,027 \cdot 2118,44^{0,8} \cdot 234,05^{1/3} \cdot 0,08 \cdot \frac{12}{2,02} \left[\frac{Btu}{h \cdot ft \cdot ^\circ F} \right]$$

³¹ Donal Kern, Transferencia de Calor, trigésima primera reimpresión, pagina 201.

$$h_0 = 36,21 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft \cdot ^\circ F} \right]$$

Debido a la elevada viscosidad del residuo se debe calcular el factor de corrección por viscosidad:

$$\phi_w = \left[\frac{\mu}{\mu_w} \right]^{0,14}$$

Temperatura de pared:

$$t_w = t_c + \frac{h_0}{h_0 + h_{i0}} (T_c - t_c)$$

$$t_w = 149 + \frac{1500}{1500 + 36,21} (330 - 149) [^\circ F]$$

$$t_w = 325,73 [^\circ F]$$

Desde gráficos Kern se obtiene μ_w , luego:

$$\phi_w = \left[\frac{33,8}{0,0484} \right]^{0,14}$$

$$\phi_w = 2,501$$

Se multiplica el coeficiente por el factor de corrección:

$$h_0 = 36,21 * 2,501 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F} \right]$$

$$h_0 = 90,573 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F} \right]$$

Finalmente:

h_o	90,573	Btu/h ft ² °F
h_{io}	1500	Btu/h ft ² °F

D.2.3. Calculo coeficiente total de transferencia de calor.

$$\frac{1}{U_d} = \frac{1}{h_{io}} + \frac{1}{h_o} + R_{d_{residuo}} + R_{d_{vapor}}$$

$$\frac{1}{U_d} = \frac{1}{1500} + \frac{1}{90,573} + 0,002 + 0,0005$$

$$U_d = 70,385 \frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F}$$

D.2.4. Calculo de largo del intercambiador.

$$A = \frac{Q}{U_d \cdot LMTD}$$

$$A = \frac{344539,74 \left[\frac{Btu}{h} \right]}{70,385 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F} \right] \cdot 177,21 [^\circ F]}$$

$$A = 27,623 [ft^2]$$

Obteniendo el área se puede calcular el largo:

$$L = \frac{A}{at}$$

$$L = \frac{27,623 [ft^2]}{0,435 \left[\frac{ft^2}{ft} \right]}$$

$$L = 63,501 [ft]$$

Considerando el uso de horquillas de 12[ft], obtenemos un total de 6, luego el largo real será de 72[ft].

D.2.5. Calculo factor de fricción.

Para el cálculo de factor de fricción se utilizo la siguiente ecuación para el tubo:

$$ft = 0,0035 + \frac{0,264}{Re^{0,42}}$$

El factor de fricción para el anulo se obtuvo desde el gráfico de la figura 26, del libro Kern de transferencia de calor, apéndice " Datos para cálculos"

$$ft = 0,0282$$

En el tubo, con un Reynolds de 88522,19:

$$ft = 0,0035 + \frac{0,264}{88522,19^{0,42}}$$

$$ft = 0,00571$$

D.2.6. Calculo caída de presión.

Para el anulo:

$$\Delta P = \left[\frac{4ft \cdot G^2 \cdot L}{2g \cdot g' \cdot De'} + \frac{\#H \cdot v^2}{2g'} \right] \cdot \frac{\delta}{144}$$

$$\Delta P = \left[\frac{4 \cdot 0,0282 \cdot 393461^2 \cdot 72}{2 \cdot 4,18 \cdot 10^8 \cdot 59^2 \cdot 0,0674} + \frac{6 \cdot 1,85^2}{2 \cdot 32,2} \right] \cdot \frac{59}{144}$$

$$\Delta P = [6,86 + 0,3189] \cdot \frac{59}{144}$$

$$\Delta P = 2,81 \text{ [Psi]}$$

La presión permitida debe ser menor 10[Psi], se obtuvo un valor de 2,81 [psi] por lo cual se cumple esta condición.

Para el tubo:

$$\Delta P = \left[\frac{4ft \cdot G^2 \cdot L}{2g \cdot g' \cdot De'} \right] \cdot \frac{\delta}{144}$$

$$\Delta P = [476,89] \cdot \frac{0,223}{144}$$

$$\Delta P = 0,73 \text{ [Psi]}$$

La presión recomendada debe ser menor 1 [Psi], se obtuvo un valor de 0,73[psi] por lo cual se cumple esta condición.

D.2.7. Chequeo factor de obstrucción.

$$U_D = \frac{Q}{A \cdot LMTD}$$

$$U_D = \frac{344157,66 \left[\frac{Btu}{h} \right]}{31,32 [ft^2] \cdot 177,2 [^{\circ}F]}$$

$$U_D = 62,01 \left[\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot ^{\circ}F} \right]$$

$$\frac{1}{U_c} = \frac{1}{h_{io}} + \frac{1}{h_o} = 0,0119$$

$$R_D = \frac{1}{U_D} - \frac{1}{U_c}$$

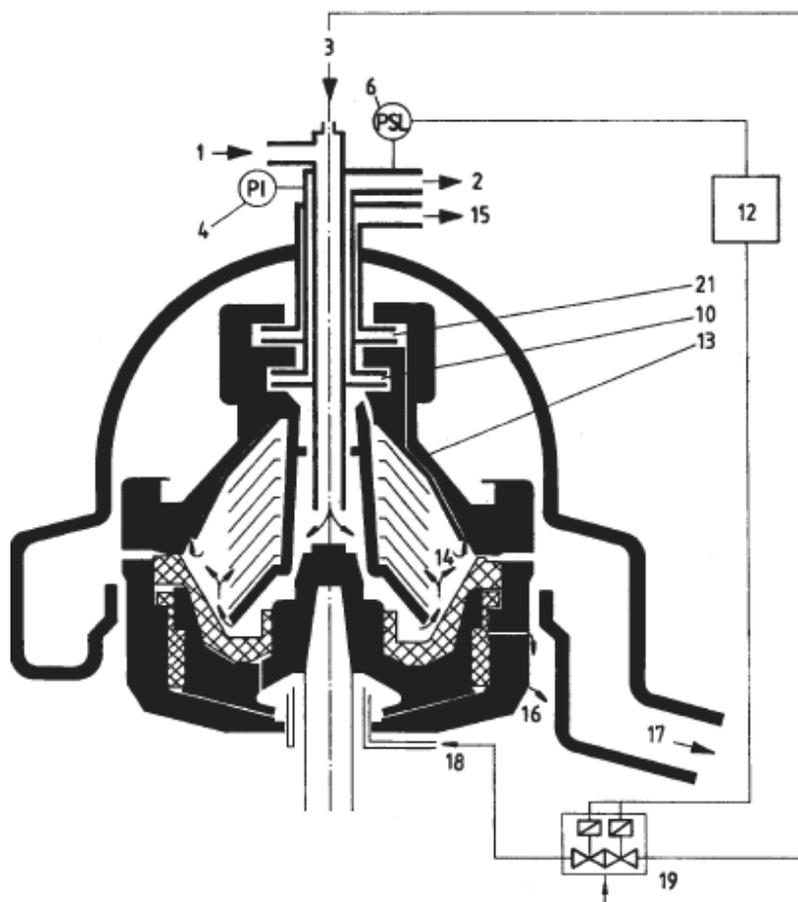
$$R_D = \frac{1}{62,01} - 0,0119$$

$$R_D = 0,004 \left[\frac{h \cdot ft^2 \cdot ^{\circ}F}{Btu} \right]$$

R_D , debe ser mayor a la suma de los factores de obstrucción tabulados, por lo que cumple con a condición.

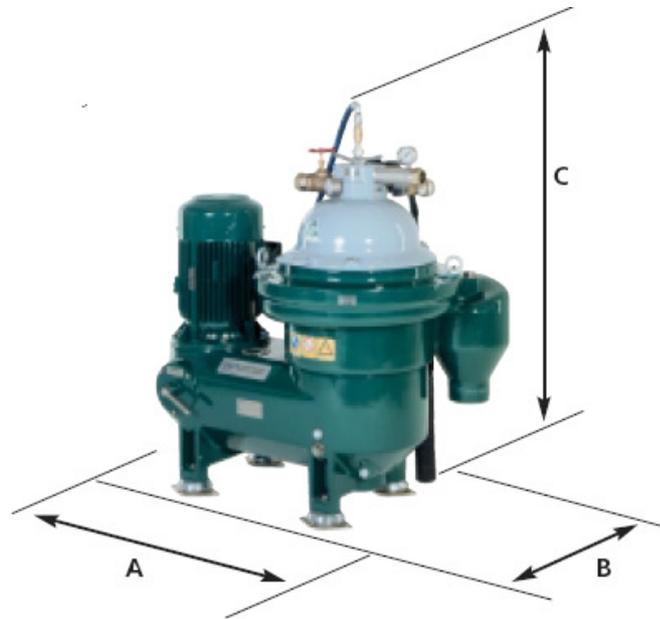
Anexo E: Filtro centrifugo Westfalia OSD 6.

E.1. Diagrama Filtro centrifugo.



- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 Alimentación del aceite sucio | 15 Salida del agua sucia |
| 2 Descarga del aceite purificado | 16 Salida del agua de maniobra |
| 3 Agua de desplazamiento | 17 Salida de lodos |
| 4 Manómetro | 18 Alimentación agua de maniobra |
| 6 Presostato | 19 Bloque de válvula solenoides |
| 10 Rodete (aceite purificado) | 21 Bomba centrípeta, Agua sucia |
| 12 Programador | |
| 13 Plato separador | |
| 14 Cámara de lodos | |

E.2. Ficha técnica Filtro centrífugo.



Tambor		
- Revoluciones	min	12000
- Volumen	l	1,5
- Cámara de lodos	l	0,9
Motor AC trifásico		
- Potencia	kW	3-4
- Rpm a 50 Hz	min ⁻¹	3000
- Rpm a 60 Hz	min ⁻¹	3600
- Diseño		IMV1
- Protección		1P55
Rodete	bar	1
Pesos y datos de expedición		
Centrifuga incluidos		
tambor y motor		
- Peso	kg	200
Tambor		
- Peso	kg	42
Dimensiones del embalaje		
- (largo x ancho x alto)	mm	1280x700x1030
Volumen de expedición	m ³	0,92
Dimensiones		
A	mm	753
B	mm	540
C	mm	990

Anexo E: Curvas tipo de un buque.

