

15  
29)



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**REFINACION HIDROMETALURGICA DE  
SELENIO CONTAMINADO POR COBRE,  
TELURIO, ARSENICO Y FIERRO.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
**P R E S E N T A :**  
**GUSTAVO GUERRERO TORRES**

**FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.:

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

INTRODUCCION	1	
OBJETIVO	11	
CAPITULO 1		
REVISION BIBLIOGRAFICA		
1.1	DESCUBRIMIENTO	1
1.2	OCURRENCIA	1
1.3	MINERALOGIA	1
1.4	PROPIEDADES	2
1.5	ALOTROPIA	3
1.6	PROPIEDADES ATOMICAS Y NUCLEARES	5
1.7	PROPIEDADES TERMICAS	6
1.8	PROPIEDADES VISCO ELASTICAS	7
1.9	OTRAS PROPIEDADES	8
1.10	PROPIEDADES QUIMICAS	8
1.11	RECUPERACION	9
	I) CAMARAS DE PLOMO EN LAS PLANTAS	
	PRODUCTORAS DE ACIDO SULFURICO	9
	Ia) FLOTACION	9
	Ib) SUBLIMACION Y DESTILACION AL VACIO	9
	Ic) OXIDACION	9
	II) COLECTORES DE POLVO Y GASES DE COMBUSTION	10
	III) LODOS ANODICOS DE REFINERIAS ELECTRO- LITICAS	11
	FUSION	12
	TOSTACION	12
	SULFATAACION	13
	LIXIVIACION	13
	IV) SELENIO SECUNDARIO	15
1.11.1	RECUPERACION DE SELENIO A PARTIR DE SOLU- CIONES ACUOSAS	16
1.12	GRADOS COMERCIALES	16
1.13	TOXICIDAD	
1.14	USOS	18
1.15	DIOXIDO DE SELENIO	21
1.15.1	OXIDACION DE SELENIO ELEMENTAL	21
1.15.2	TOSTACION DE COMPUESTOS DE SELENIO	22
CAPITULO 2		
PARTE EXPERIMENTAL		
RESUMEN PREVIO		23
2.1	PROCEDENCIA DEL SELENIO A REFINAR	23
2.2	MUESTREO DEL SELENIO CONTAMINADO	23
2.3	ANALISIS DE LA MUESTRA REPRESENTATIVA	23
	OXIDACION-VOLATILIZACION	23
	ABSORCION ATOMICA	24
2.4	DISEÑO DEL EQUIPO	24

**CAPITULO 3**  
**CALCULOS Y RESULTADOS**

3.1	CALCULOS	35
3.1.1	DETERMINACION DE LA COMPOSICION DEL SELENIO	35
3.1.2	DETERMINACION DE LA EFICIENCIA DEL EQUIPO	36
3.1.3	CALCULOS VARIOS	37
3.1.4	CALCULO DE LA PUREZA DEL SELENIO REFINADO	38
3.1.5	DETERMINACION DEL CALOR DE REACCION PARA LA OXIDACION DEL SELENIO	39
3.2	RESULTADOS	40
3.2.1	COMPOSICION DEL SELENIO A REFINAR	40
3.2.2	COMPOSICION DEL SELENIO REFINADO	41
3.2.3	RESULTADOS VARIOS	41
	RESUMEN	42
	CONCLUSIONES	44
	BIBLIOGRAFIA	45

## INTRODUCCION

El selenio es un elemento químico, que debido a su baja concentración en la corteza terrestre no es costoso su recuperación a partir de minerales. Es por esto que su obtención es como un subproducto de otras industrias que procesan sulfuros minerales, como las plantas productoras de ácido sulfúrico y las refinerías electrolíticas de cobre, principalmente. El material que se pretende refinar proviene de estas últimas, en la empresa Cobre de México.

La contaminación de dicho selenio se efectúa en el momento de su precipitación a partir de la solución resultante de lixiviar los lodos anódicos mediante la insuflación de dióxido de azufre como agente reductor. El exceso de este último, una vez concluida la precipitación del selenio, trae como consecuencia la coprecipitación de otras impurezas presentes en la solución, combinándose químicamente con el selenio (formando selenuros) y ocasionando una disminución de su pureza.

Aunque actualmente el problema de contaminación ya ha sido solucionado, anteriormente trajo como consecuencia la contaminación de aproximadamente cinco toneladas de selenio, y que debido a un mal manejo en su almacenamiento trajo como consecuencia una mayor contaminación a causa del polvo.

La estructura del trabajo es la siguiente:

Revisión bibliográfica. En esta se efectúa una recopilación de la información existente acerca del selenio: descubrimiento; ocurrencia; mineralogía; propiedades; grados comerciales; toxicidad; usos; así como establecer las bases necesarias para efectuar el proceso de refinación. Desarrollo experimental: Consiste en la obtención de una muestra representativa del selenio a refinar, determinar su composición mediante métodos químico-analíticos (gravimétrico y absorción atómica), y el desarrollo del proceso para la refinación. Cálculos y resultados: Aquí se efectúan los cálculos para obtener la composición real del selenio a refinar; la eficiencia del equipo diseñado para la refinación y la pureza del producto final. En cuanto a los resultados, se hace una comparación de los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos en forma convencional por la empresa Cobre de México.

## OBJETIVO

Puesto que el selenio es un elemento insustituible en determinadas aplicaciones debido a sus propiedades, es de gran importancia el desarrollo de un proceso para la refinación del selenio contaminado durante su etapa de recuperación a partir de los lodos anódicos.

Es por esto que como objetivo de este trabajo es necesario desarrollar un proceso para la refinación de tal selenio a una pureza igual o de ser posible mayor a la obtenida convencionalmente por Cobre de México, lo cual incluye el diseño del equipo necesario para tal finalidad, su instalación y operación.

El propósito de la refinación es remover o eliminar impurezas que son dañinas a las propiedades del metal. Las operaciones de refinación separan las impurezas como una escoria (en forma de óxidos) o como óxidos volátiles mediante la insuflación de oxígeno (o aire) o con la adición de un agente químico, de modo que se lleve a cabo una oxidación selectiva.

## CAPITULO 1

### REVISION BIBLIOGRAFICA

#### 1.1 DESCUBRIMIENTO

El selenio fue descubierto en 1817 por JONS JACOB BERZELIUS en forma accidental, pues pensó que se trataba de telurio, el cual ya se había descubierto años antes. Este se encontraba en los lodos rojos en el fondo de las cámaras en la fabricación de ácido sulfúrico, al tostar piritas de Falun, en Gripsholm Suecia. A principios del año siguiente demostró que había equivocado al identificar al nuevo elemento, que debido a sus semejanzas químicas con el telurio (del Latin Tellus, Tierra) lo llamó selenio (del Griego Selene, Luna).

Se cree que el selenio pasó inadvertido durante varios siglos, puesto que desde el siglo XIV se notó la presencia de un depósito de color rojo en las paredes de las cámaras que se empleaban para vaporizar azufre nativo de acuerdo con las notas Rosarius Philosophorum de Arnold de Villanova, (1, 2).

#### 1.2 OCURRENCIA

Es un elemento relativamente raro y que se encuentra distribuido ampliamente en todo el mundo. Su abundancia promedio en la corteza terrestre es de 0.09 g/t. Ocasionalmente se encuentra sin combinar, comúnmente asociado al azufre; en las rocas ígneas quizá forma selenuros; en minerales como la calcopirita y la pirita se encuentra como impureza o sustituyendo al azufre en forma isomorfa; en los océanos se presenta en cantidades de 0.09 g/l en forma de ión selenato. Esta principalmente concentrado en tierras de regiones secas, (1, 5).

#### 1.3 MINERALOGIA

La distribución de selenio en los minerales sulfurados, como en los depósitos hidrotermales sulfurados esta relacionada a la asociación de selenio con el azufre en forma de un desplazamiento isomorfo de azufre por selenio en la red cristalina del sulfuro. Estas similitudes cristalógicas de los dos elementos explica el por qué los sulfuros minerales contienen selenio y no minerales de selenio. Los depósitos de calcopirita-pentlandita-pirrotita y los de cuarzo-pirita-calcopirita son de gran interés por sus contenidos de selenio.

Existe una amplia variación en el contenido de selenio en los minerales sulfurados debido a factores como la composición mineralógica, tipo y geología del depósito.

A continuación se presenta la tabla 1 que menciona los principales minerales de selenio así como su porcentaje en este último, (1).

TABLA 1. PRINCIPALES MINERALES DE SELENIO  
Y SU CONTENIDO EN %

Mineral	Formula	% de Selenio
Berzelianita	CuSe <sub>2</sub>	38.43
Tiemanita	HgSe	28.25
Naumanita	Ag <sub>2</sub> Se	26.79
Eucarita	AgCuSe	31.54
Esquebornita	CuFeSe <sub>2</sub>	28.47
Blockita	NiSe <sub>2</sub>	36.45
Selenolita	SeO <sub>2</sub>	71.16
Ferroselita	FeSe <sub>2</sub>	36.94
Achavalita	FeSe	58.57

#### 1.4 PROPIEDADEES

El selenio ocupa una posición intermedia entre el azufre y el telurio en la familia VI B y entre el arsénico y el bromo en el cuarto período. Sus propiedades químicas y físicas son muy semejantes a las del azufre y el telurio y se encuentran entre las de los metales y los no metales.

El selenio natural esta constituido por una mezcla de seis isótopos estables, los cuales se muestran en la tabla 2, (1, 3).

TABLA 2. ISOPOS ESTABLES DE  
SELENIO NATURAL

ISOTOPO	ABUNDANCIA NATURAL
74	0.87
76	9.02
77	7.58
78	23.52
80	49.82
82	9.19

Además existen otros isótopos artificiales que son radio activos obtenidos mediante la captura de electrones de la capa K o por emisión beta.

TABLA 3.

ISOTOPO	VIDA MEDIA
70	44 min
71	5 min
72	8.4 días
73	42 min
75	120.4 días
79	6.5 E+4 años
81	57 min
83	23 min
84	33 min
85	39 seg

### 1.5 ALOTROPIA

Al igual que el azufre, el selenio se presenta en varias formas alotrópicas, las cuales se mencionan a continuación.

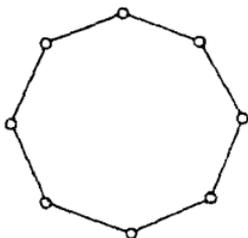
Selenio vítreo o negro Selenio rojo amorfo Selenio rojo cristalino Selenio coloidal Selenio metálico o gris
---

A continuación se mencionan las principales características de cada alotropo, (2).

**SELENIO VITREO O NEGRO:** Esta modificación se obtiene mediante el enfriamiento rápido en agua de selenio líquido, resultando un sólido opaco y frágil que se suaviza cuando se calienta a 50 grados centígrados, no funde, sino se transforma a selenio gris al calentarlo a 180 - 190 grados centígrados. Se presenta en forma de un polímero, probablemente cíclico, que recristaliza a otras estructuras más complicadas. Aunque no existe una temperatura de transición definida, la transformación ocurre lentamente aún a temperatura ambiente.

**SELENIO ROJO AMORFO:** También conocido como selenio alfa, se obtiene mediante la reducción en solución acuosa del ácido selenioso con dióxido de azufre u otro agente reductor (glucosa; hidroxilamina; sulfato ferroso; cloruro estano; ácidos fosfórico o ascórbico o hidrazina).

**SELENIO ROJO CRISTALINO:** Esta variedad, también conocida como selenio beta, se obtiene mediante la evaporación a temperatura ambiente de una solución de disulfuro de carbono de selenio vítreo. Cuando la evaporación se lleva a cabo lentamente se obtiene selenio alfa monoclinico, en cambio, cuando es evaporado rápidamente el selenio obtenido es beta monoclinico. Ambos funden a la misma temperatura y presentan estados de energía semejantes, solo difieren en la orientación de los anillos. Las estructuras han sido determinadas mediante difracción de Rayos X, y la celda unitaria esta formada por cuatro moléculas de Se<sub>8</sub> en forma de anillos no planares que forman una corona, como puede observarse en la figura 1, la cual presenta la vista de planta y la lateral.



o Selenio

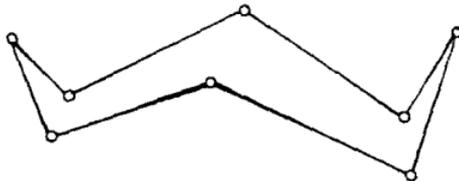


Figura 1

**SELENIO COLOIDAL:** Es una solución coloidal que se forma al mezclar soluciones diluídas de ácidos sulfuroso y selenioso.

**SELENIO METALICO O GRIS:** Es la forma termodinámicamente más estable del selenio y se obtiene mediante el enfriamiento lento de selenio fundido; por calentamiento de cualquiera de las otras formas o por condensación del vapor a temperaturas cercanas a la de su punto de ebullición. Su estructura es hexagonal determinada mediante difracción de Rayos X. Es el único alotropo del selenio capaz de conducir la electricidad y cuya conductividad es muy sensible a la luz, a la presión y a la temperatura y que no se compara con la de los metales en la oscuridad, pero se incrementa en varios cientos de veces con la exposición a la luz. Esta conductividad es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz que incide sobre el, además de presentar conducción asimétrica.

En seguida se presenta una serie de tablas que muestran las principales propiedades del selenio.

1.6 PROPIEDADES ATOMICAS Y NUCLEARES, (1).

PROPIEDAD	VALOR		
Número atómico	34		
Masa atómica	78.96 uma		
Posición periódica	Gpo. VI B 4o. Per.		
Estados de oxidación	-2, +4, +6		
Configuración electrónica	Ar 3d10 4s2 4p4		
Potencial de ionización	I	9.75	eV
	II	21.50	"
	III	32.00	"
	IV	43.00	"
	V	68.00	"
	VI	82.00	"
	VII	155.00	"
Radio iónico	2-	0.101	nm
	1-	0.232	"
	1+	0.066	"
	4+	0.050	"
	6+	0.042	"
Parámetros de Red			
	Trigonal	α monoclinico	β monoclinico
a	0.43662	0.9054	1.285
b	-----	0.9083	0.807
c	0.49536 120°	1.1601 90.86°	0.931 93.13°

1.7 PROPIEDADES TERMICAS, (1).

PROPIEDAD	FORMA ALOTROPICA	VALOR
Temperatura de fusión	Rojo cristalino	200° C
	Gris cristalino	217° C
Temperatura de ebullición	Líquido-->Vapor	685° C
Presión de vapor	Líquido-Vapor	1 Torr 334.6 C
		10 " 431.5 "
		40 " 496.7 "
		100 " 547.4 "
		400 " 636.5 "
		760 " 684.9 "
		2 atm 742.6 "
		5 " 831.3 "
		10 " 909.3 "
		20 " 999.1 "
40 " 1103.6 "		
100 " 1271.4 "		
150 " 1359.5 "		
Calor de: disociación	Se2 ----> 2Se	3.053 E+5 J/mol
	Gris--->Líquido	6.237 " "
fusión	Líquido-->Vapor	9.594 " "
evaporación	Gris	-2.369 " "
combustión		
transformación J/mol E-5	Amorfo--->Gris	4.43 (125 C)
		4.43 (200 C)
	Amorfo---> mono clínico	3.47
	Gris---> mono clínico	-0.60 (130 C)
	Vítreo--->Gris	3.47 (125 C)
Capacidad calorífica	Gris	1.937 E+3 J/mol K
	Vítreo	2.024 " "
	Líquido	2.314 " "
Expansión térmica	Gris	(L) 74.09 E-6/grado
		(H) -17.89 " "
	Vítreo	(<T) 1.40 E-4/grado
		(>T) 4.16 " "
	(T) = 30.2 C	

PROPIEDAD	FORMA ALOTROPICA	VALOR
Constantes críticas	(304 K)	7.20 " "
		Tc = 1757 K Pc = 249 atm Vc = 168.6 cm <sup>3</sup> /atg

1.8 PROPIEDADES VISCO ELASTICAS, (2).

PROPIEDAD	FORMA ALOTROPICA	VALOR
Viscosidad	Líquido	22.10 Poise 220 C
		14.67 " "
		9.87 " "
		6.03 " "
		3.71 " "
		2.38 " "
		1.54 " "
		0.70 " "
Micro dureza	Vítreo	48.5 Kg/mm <sup>2</sup> 0 C
		29.0 " 25 C
		11.0 " 58 C
Modulo de: Young	Gris	2.34 E+11 din/cm <sup>2</sup>
	Vítreo	1.02 " "
Corte	Gris	0.92 " "
	Vítreo	0.39 " "
Volumínico	Gris	1.74 " "
Relación de Poisson	Gris	0.270
	Vítreo	0.327
Tensión superficial	Líquido	105.5 din/cm 220 C
		100.5 " 250 C
		98.0 " 280 C
		95.2 " 310 C

OTRAS PROPIEDADES, (2).

ALOTROPO	COLOR	DENSIDAD	ESTRUCTURA	SOLUBILIDAD EN CS <sub>2</sub>
Amorfo	Rojo	4.26	Cadenas deformadas	Muy Baja
Vitreo	Café rojizo a negro azulado	4.28 a 4.36	Anillos poliméricos deformados	Baja
α y β mono clínicos	Rojo	4.40 a 4.48	8 átomos en anillo	Alta
Gris	Gris	4.82	Cadenas helicoidales infinitas	Nula

1.10 PROPIEDADES QUÍMICAS

El selenio es un elemento reactivo y forma numerosos compuestos. Sus estados de oxidación en compuestos están entre -2 y +6: -2 en el H<sub>2</sub>Se y selenuros metálicos, +1 en el Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, +4 en el SeO<sub>2</sub> y selenitos metálicos y +6 en SeF<sub>6</sub>, SeO<sub>3</sub> y selenatos metálicos. Sus reacciones químicas son las típicas de su posición en la tabla periódica. Reacciona en forma lenta con el oxígeno del aire a temperatura ambiente y a mayor velocidad a elevadas temperaturas; al quemarse forma una flama de color azul palido y no presenta riesgo de incendio ni explosión.

Reacciona en forma violenta con el fluor y el cloro (SeF<sub>6</sub> SeCl<sub>4</sub>) y menos con el bromo (SeBr<sub>4</sub>); no reacciona con el yodo sólido o líquido a menos que éste se encuentre en solución en forma de selenato.

Reacciona con agentes oxidantes como: soluciones de dicromato, permanganato, clorato, peróxido de hidrógeno. No es atacado por el ácido sulfúrico o clorhídrico, pero se disuelve en ácido nítrico concentrado o por mezclas nítrico-clorhídrico para formar en todos los casos soluciones de ácido selenioso o selénico. A altas temperaturas es oxidado por óxidos metálicos formandose el dióxido de selenio y/o selenuros metálicos. No reacciona con agua a temperaturas inferiores a 100° C ni es atacado por ácidos no oxidantes. Es disuelto fácilmente por soluciones de hidróxido de sodio o potasio a temperaturas superiores a 60° C, pero esta solubilidad es casi nula a temperaturas inferiores. Es soluble en cianuro de potasio fundido o en solución, para producir un selenocianato, (1, 3, 5, 6).

### .11 RECUPERACION

La ley de cabezas de selenio en la corteza terrestre es muy pobre ( 0.09 g/t ) como para que su extracción a partir de minerales sea costeable, es por esto que su producción a nivel mundial es a partir de subproductos de otras industrias que procesan minerales tales como la calcopirita, la pirita y la galena y en las cuales el selenio sustituye al azufre en relaciones que varían de 1:400 a 1: 500 000 de Se:S, y que tienen como fin la formación de un compuesto intermedio de selenio de alta pureza y a partir del cual se puede obtener fácilmente, (1, 3, 7).

Los principales subproductos industriales para la recuperación de selenio son:

#### I) CAMARAS DE PLOMO EN LA PLANTAS PRODUCTORAS DE ACIDO SULFURICO.

Los lodos formados en estas plantas tienen un contenido de selenio del 1 % (aunque se han dado casos en que este llega a ser del 30 %). A pesar de que esta concentración es baja, esta es 300 a 1 500 veces mejor que la presente en la materias primas, tales como en los concentrados de cobre, plomo, zinc y de pirita.

Para el tratamiento de estos lodos se han desarrollado los siguientes métodos:

Ia) FLOTACION: Esta solo es efectiva para los lodos cuyo contenido en selenio es menor al 2 %, siempre y cuando se utilicen los colectores y espumantes apropiados (difosfato o xantatos como colector y aceite de pino como espumante) y la pulpa se encuentre a pH = 3. El selenio monoclinico flota mas fácilmente que el gris, es por esto que se debe evitar el calentamiento para que no se efectue la transformación monoclinico---->gris.

Ib) SUBLIMACION Y DESTILACION AL VACIO: Con esta en ocasiones se obtienen recuperaciones bajas ( < 50 % ) quizá porque los vapores de selenio tienden a formar selenuros al reaccionar con otros elementos del lodo.

ic) OXIDACION: Este es el método mas común para la recuperación del selenio. La tostación en presencia de sosa da lugar a la formación de selenito y selenato de sodio solubles en agua, de donde se reducen a selenio elemental con la insuflación de dióxido de azufre, en cambio, la oxidación en presenecia de ácido sulfúrico produce el desprendimiento de dióxido de selenio, (1, 3).

Para el caso en que se lleva a cabo el desprendimiento de dióxido de selenio durante la oxidación, también se efectúa la misma reacción de oxidación para el telurio, puesto que a la temperatura de operación ambos dióxidos tienen aproximadamente la misma energía libre de formación, de acuerdo con la siguiente figura, (8).

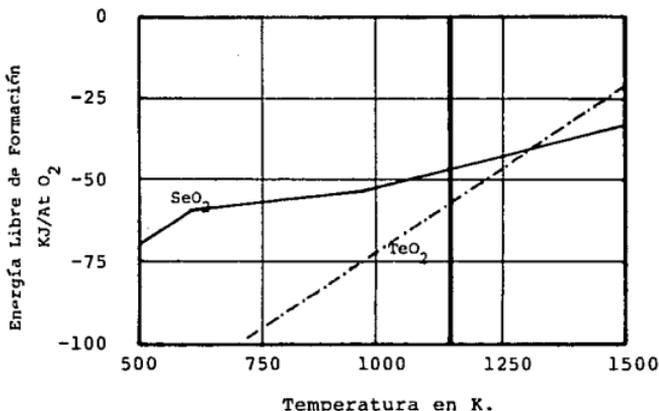


Figura 2. Gráfica de Energía Libre de Formación para los dióxidos de selenio y telurio en función de la temperatura.

## II) COLECTORES DE POLVO Y GASES DE COMBUSTION EN LAS PLANTAS QUE PROCESAN SULFUROS MINERALES.

El tratamiento más común para procesar estos polvos es una lixiviación con agua para remover las sales solubles, seguido de una flotación a baja temperatura para recuperar al selenio monoclínico. Cuando el selenio se encuentra total o parcialmente en forma de selenuros metálicos, el tratamiento a seguir es una tostación oxidante en presencia de ácido sulfúrico, (1, 3).

Cuando es necesario realizar la tostación de los selenuros se oxida junto con el selenio al telurio, de acuerdo con la grafica anterior, por lo cual en caso de que se desee la separación de estos dióxidos es factible efectuar una destilación al vacío y a baja temperatura, con lo cual se destila únicamente al dióxido de selenio, como se puede observar en la siguiente figura, (8).

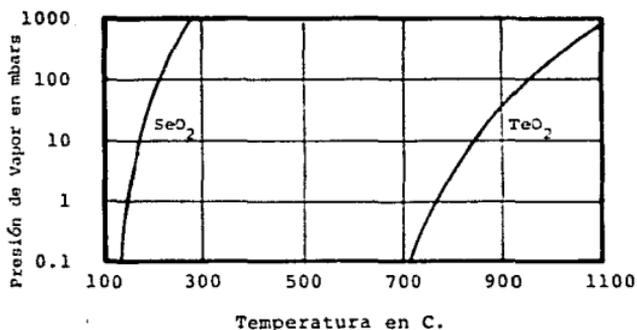


Figura 3. Variación de la presión de vapor para los óxidos de selenio y telurio en función de la temperatura.

### III) LODOS ANODICOS DE LAS REFINERIAS ELCTROLITICAS, PRICIPALMENTE DE COBRE.

Esta es la principal materia prima para la obtención del selenio. El tratamiento de estos lodos es de gran importancia, puesto que se logran recuperaciones vitales de otros elementos tales como cobre, plata, oro, telurio y elementos de la familia del platino, (1, 5).

A continuación se muestra la tabla 4 que presenta diferentes composiciones de lodos anódicos, así como los distintos compuestos de selenio identificados, (1).

TABLA 4.

Análisis Químico, %						Compuestos Identificados		
Lodo	Cu	Ag	Au	Se	Te	Ag <sub>2</sub> Se	AgCuSe	Cu <sub>2</sub> Se
1	38	33	3	21	4	---	***	**
2	34	27	2	17	5	---	***	*
3	45	20	<1	21	13	---	***	***
4	33	6	<1	9	5	**	**	---
5	20	14	<1	7	2	**	**	---
6	6	34	--	1	1	**	**	---
7	20	45	--	7	--	**	--	---

\* Trazas  
 \*\* Poco  
 \*\*\* Bastante

La composición de los lodos varia ampliamente de una refinera a otra debido a la variación en la composición de los minerales empleados para la obtención de ánodos de cobre. Cuando estos ánodos son sometidos a la refinación electrolítica del cobre las impurezas tienden a sedimentarse en el fondo de las celdas, algunas sin sufrir cambios químicos, pero otras son el resultado de reacciones de precipitación que ocurren en el electrólito, como es el caso del selenuro de plata cobre ( $\text{AgCuSe}$ ) presente en los lodos pero no en los ánodos de cobre y que se descompone lentamente en el electrólito debido a la acción del ácido sulfúrico y del oxígeno disuelto para formarse el selenuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), (1).

Para poder desarrollar un proceso para la recuperación de selenio es necesario el conocimiento de la composición y de las fases presentes en los lodos, y los procesos pueden ser de varios tipos, (1):

- Fusión
- Tostación
- Sulfatización
- Lixiviación

**FUSION:** En estos procesos los lodos se funden en un pequeño horno de reverbero, horno de Doré, en el cual mediante una corriente de aire se oxidan al selenio y al telurio, y de esta forma se colectan en una escoria, de la cual se recupera al selenio con una lixiviación. Para la recuperación del oro y de la plata se efectúa una copelación introduciendo los lodos en un baño de plomo fundido, el lodo resultante es tratado en un horno de fusión con ácido sulfúrico diluido a temperaturas cercanas a la de su punto de ebullición e insuflados con aire para disolver al cobre y evitar de este modo la contaminación del resto de la carga. Una variante de este proceso consiste en decuprizar los lodos mediante una lixiviación con ácido sulfúrico e introducirlos en un baño de plomo fundido, el selenio es oxidado (con aire) y recuperado de los gases mientras que el telurio y los metales preciosos pasan al bullión, (1).

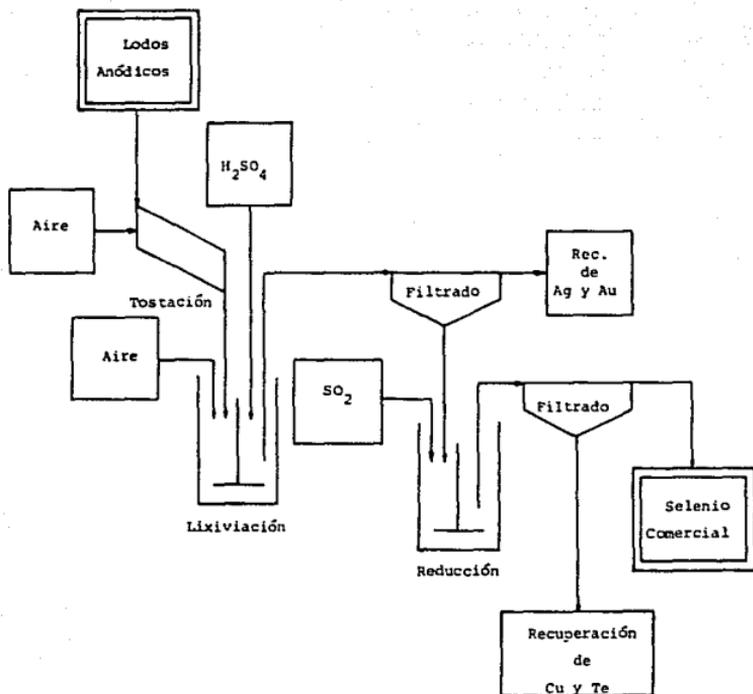
**TOSTACION:** Para esta no es necesaria la decuprización de los lodos, puesto que el óxido de cobre es un catalizador para la oxidación del selenuro de plata y se efectúa a temperaturas de 350 a 400° C. El producto de la tostación se pulveriza y se lixivia con sosa para concluir con una precipitación con dióxido de azufre, (1).

**Tostación con sosa:** La tostación alcalina tiene como fin la formación de compuestos de selenio solubles en agua, para lo cual es necesario mezclar perfectamente los lodos con sosa a una relación de sosa a lodos de 0.45 a 2.00, además de contar con una adecuada insuflación de aire y una temperatura de

operación de 650 a 680° C, (1).

**SULFATIZACION:** Este es un proceso que a desplazado en gran parte a los de tostación y el cual se lleva a cabo en dos etapas: La primera consiste en una digestión, en la cual se calientan los lodos en presencia de ácido sulfúrico concentrado a relaciones ácido/lodo de 0.5 a 2.0 dependiendo de la cantidad de selenio y a temperaturas de 200 a 300° C y tiempos que varían de 1 a 12 horas. Esta primera etapa tiene como fin la formación de sulfatos de los metales básicos, que una vez que son extraídos dan lugar a lodos que reaccionan mas favorablemente a la siguiente etapa, la cual consiste en una tostación entre 400 y 500° C (aunque puede llegar hasta los 700) para expeler al selenio en forma de dióxido y que es recuperado con el uso de filtros húmedos o de precipitadores Cottrell, (1).

**LIXIVIACION:** Este es el proceso empleado por Cobre de México para la recuperación del selenio, y en el cual es necesario efectuar una tostación previa a la lixiviación con el objeto de oxidar a los componentes de los lodos y de esta forma facilitar la lixiviación. Para la explicación de este proceso se hará uso del siguiente diagrama de flujo:



Inicialmente se lleva a cabo la tostación para que se pueda efectuar en forma satisfactoria la lixiviación, la cual se realiza a las siguientes condiciones:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 g/l
Temperatura	70-80 C (vapor)
Aire	Para agitar y oxidar
Tiempo	7-8 horas

Reacción

Ag <sub>2</sub> Se				
Cu <sub>2</sub> Se	+	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	----->	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
AgCuSe				

Concluida la lixiviación se filtra el residuo y este se pasa a la recuperación de oro y plata, a la solución que contiene cobre, selenio y telurio, principalmente, se le insufla dióxido de azufre para reducir al ácido selenioso obtenido de la lixiviación a selenio rojo amorfo:



Al concluir la precipitación de ácido selenioso se procede a filtrarlo en filtros prensa, se seca y en esta misma etapa se lleva a cabo la transformación a selenio negro por efectuarse esta con calor. El selenio obtenido de este proceso presenta una pureza comercial ( 99.50 % ) y por ser este vendido en forma de selenio negro a menos 200 mallas, es necesario efectuar la molienda en un molino de bolas para proceder a envasarlo.

IV) SELENIO SECUNDARIO.

Esta recuperación solo es posible efectuarla cuando el selenio se encuentra en forma elemental, tal como en los rectificadores de corriente, en los fotoreceptores y en los residuos industriales.

En los rectificadores se encuentra asociado con aluminio y aleaciones bismuto-cadmio, en cambio, en los fotoreceptores únicamente a una aleación de aluminio.

La separación del aluminio se lleva a cabo por medios mecánicos. Para separarlo de la aleación bismuto-cadmio se funden ambos y se extrae al selenio por solventes. Otros métodos involucran la destilación al vacío, la lixiviación con ácido nítrico o con soluciones de fosfato de sodio, (1, 5, 7).

### 1.11.1 RECUPERACION DE SELENIO A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.

Una vez en solución el selenio esta en una de las últimas etapas para su recuperación. Las operaciones anteriores dependen de la naturaleza del material inicial, sin embargo, una vez en solución su recuperación depende de dos factores:

- a) El estado de oxidación en que se encuentra el selenio.
- b) La presencia de impurezas que contaminan el producto.

El selenio en solución se puede presentar con estados de oxidación -2, +4 o +6, aunque en muchas soluciones industriales se presenta en más de una forma y en ocasiones es necesario purificarlas antes de precipitar al selenio. A pesar de que se puede obtener a partir de la oxidación del Se-2 o de la reducción del Se+4 o Se+6, el selenio se obtiene industrialmente de la reducción de estado de oxidación +4. Tales soluciones se pueden derivar de la disolución del dióxido de selenio en medios ligeramente ácidos.

El selenio es precipitado con dióxido de azufre, y aunque uno de los productos de la reducción es el ácido sulfúrico, la solución se debe acidular antes de la insuflación del agente reductor a fin de que precipiten algunas impurezas: El plomo precipita a pH = 12 como sulfato; la sílice en intervalo más amplio; el telurio a pH menores a 5.

La insuflación del dióxido de azufre debe efectuarse en forma lenta, puesto que con esto se logra una precipitación total del selenio, aunque en la práctica es comun dejar una pequeña cantidad sin reducir para evitar la contaminación del producto con telurio.

Un análisis de la cinética de reducción de los ácidos selenioso y telurioso con dióxido de azufre en medio ácido demostro que la constante de velocidad de precipitación de selenio es directamente proporcional a la concentración del ácido mientras que para el telurio es inversamente proporcional, entonces, el incremento de la concentración de ácido sulfúrico durante la precipitación de selenio tiende a inhibir la precipitación del telurio a concentraciones de 9 M, pero no así a 4 M, (1, 2).

### 1.12 GRADOS COMERCIALES

En la actualidad existen tres grados comerciales de selenio, cuyas composiciones se muestran en la tabla 5, (5).

TABLE 5. GRADOS COMERCIALES DE SELENIO.

	Comercial	Muy Puro	Ultra Puro
‰ Selenio	99.90 - 99.99	99.990 - 99.999	> 99.999
‰ Telurio	< 0.20	---	---
‰ Fierro	< 0.10	---	---
‰ Plomo	< 0.005	---	---
‰ Cobre	< 0.005	---	---

El grado comercial se vende como un polvo a menos 200 mallas; el muy puro debe contener de 1 a 2 ppm de impurezas por ser estas dañinas a las propiedades en las aplicaciones electrónicas y electrostáticas; finalmente el ultra puro debe contener la pureza antes mencionada, y aunque únicamente es obtenido a nivel laboratorio tiene pocas aplicaciones industriales por emplearse este principalmente para trabajos de investigación, (5).

#### 1.13 TOXICIDAD

El selenio elemental es relativamente inerte y se puede manipular sin precauciones especiales. Esto también se aplica a los selenuros metálicos estables como los de cobre o plomo, todos los demás compuestos de selenio deben manipularse con gran precaución, entre ellos los selenuros activos, principalmente el de hidrógeno, los compuestos solubles, los volátiles y los orgánicos.

Selenuro de hidrógeno: Cuando se encuentra en el aire a bajas concentraciones ocasiona dolores de cabeza y náuseas, pero a concentraciones mayores irrita la membrana mucosa. Es el compuesto de selenio más tóxico que se conoce, puesto que su toxicidad se compara con la del sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico), es por esto que deben evitarse las condiciones para su formación. Es un agente reductor que se oxida fácilmente por el oxígeno atmosférico y que reacciona con gran parte del material empleado en el equipo de laboratorio, es por esto que se debe manejar en atmósfera inerte y con equipo hermético de vidrio.

Dióxido de selenio, selenitos y selenatos: Todos estos son muy semejantes en cuanto a toxicidad, pero el primero es el más tóxico, aún más que el trióxido de arsénico porque bloquea al sistema enzimático. Su inhalación ocasiona inflamación de las fosas nasales muy dolorosa. Los selenitos, los selenatos y sus correspondientes ácidos ocasionan dermatitis al contacto con la piel, además de que son absorbidos por esta y ser liberados lentamente. Para disminuir el dolor se suele emplear una solución de tiosulfato de sodio para lavar la zona afectada a fin de reducir al selenio a su forma elemental. Su inges-

tién ocasiona daños a los pulmones y riñones. En regiones seleníferas puede ser concentrado por algunas plantas que lo requieren para su crecimiento resultando tóxicas para los animales y el hombre, (1, 2, 4, 5).

#### 1.14 USOS

El selenio tiene muchas aplicaciones debido a sus propiedades químicas, físicas y eléctricas que lo hacen ser un elemento insustituible en muchas ramas de la industria, encontrando sus principales aplicaciones en los procesos de fotocopiado en xerografía, en pigmentos, vidrio y cerámica, en la industria química, farmacéutica y metalúrgica.

No fue sino hasta 1873, más de 50 años después de su descubrimiento, que se notó su foto conductividad y hasta 1876 que su conductividad no era lineal. Esto condujo al desarrollo de la celda de selenio, la cual fue la primera aplicación práctica del elemento. Esta fotocelda, la cual ha sufrido considerables cambios y mejoras a través del tiempo, ha encontrado numerosas aplicaciones, principalmente en los procesos de fotocopiado. Debido a que su conductividad eléctrica se ve incrementada con su exposición a la luz y por transformar la energía luminosa en energía eléctrica se utiliza en celdas solares y foto eléctricas que tienen gran utilidad en fotómetros colorímetros, pirómetros y demás instrumentos sensibles a la luz.

Otro uso importante del selenio es en la construcción de rectificadores al hacer uso de la conducción asimétrica del selenio gris para rectificar la corriente alterna. Aunque estos rectificadores están siendo desplazados por los de silicio tienen ciertas ventajas sobre estos últimos, como una vida de operación mayor, son más baratos, tienen un consumo de energía menor y presentan una mejor regulación del voltaje.

Durante la Primera Guerra Mundial desplaza al dióxido de manganeso como un agente decolorador del vidrio al neutralizar el color verde impartido por las impurezas de hierro. Al agregarlo en cantidades mayores produce colores que varían del naranja a un rojo intenso y junto con otros aditivos se obtienen varios colores: amarillo con óxidos de arsénico, antimonio y bismuto; ámbar con oxalatos de hierro y silicio; topacio con trióxido de bismuto y silicio; verde esmeralda con óxidos de cromo y silicio y negro con óxido de hierro o cobalto.

Le imparte un color rojo a los pigmentos empleados en cerámica, plásticos, esmaltes y porcelana. Los pigmentos de sulfuro de cadmio varían de color de acuerdo con el contenido de selenio de naranja a rojo marrón. Estos se caracterizan por su larga vida, brillantez, estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la acción química e insolubilidad en

solventes orgánicos, además de una mayor resistencia a la degradación por la luz solar.

También se emplean para acelerar la velocidad de vulcanización del caucho, retardar su envejecimiento y mejorar su resistencia al calor, esto unido a la resistencia al desgaste lo hacen muy apropiado para cubierta aislante de cables eléctricos.

En metalurgia tiene varias aplicaciones. En pequeñas cantidades disminuye la tensión superficial del acero fundido; retarda la absorción de nitrógeno y permite un mayor trabajado en frío por mejorar la maquinabilidad y resistencia al impacto de los aceros; en los aceros utilizados para ser carburizados y trabajados en caliente actúa como un agente refinador del grano y en los aceros de alta aleación inhibe la formación de porosidades; en las fundiciones con contenidos bajos de manganeso promueve la formación de carburos.

En química orgánica se emplean algunos de sus compuestos (principalmente el dióxido) en reacciones de oxidación, reducción, hidrogenación, deshidrogenación, halogenación, deshalogenación, isomerización y polimerización, además de actuar como un catalizador.

Se agrega en pequeñas cantidades en algunos alimentos para animales como nutriente esencial, en vitaminas de consumo del hombre y como un fertilizante químico en áreas pobre de selenio, (1, 2, 5, 7).

A continuación se presentan varias tablas las cuales muestran datos estadísticos del selenio para varios países, todos en toneladas métricas, (7, 9).

PRODUCCION MUNDIAL					
	1983	1984	1985	1986	1987
Bélgica	69	60	60	70	70
Canadá	295	488	350	334	350
Chile	23	40	25	40	40
E. U. A.	354	254	--	--	--
Finlandia	10	11	17	17	17
Japón	433	465	497	427	500
México	24	44	42	23	29
Perú	22	20	22	12	20
Suecia	44	45	45	70	70
Yugoslavia	24	45	46	45	45
Zambia	22	17	17	15	15
TOTAL	1320	1489	1121	1053	1156

CONSUMO APARENTE					
	1983	1984	1985	1986	1987
China	19	26	55	90	210
E. U. A.	545	558	560	560	665
Japón	313	347	332	324	296
México	19	44	92	73	94
Otros	197	229	221	204	184
IMPORTACION					
Chile	--	--	25	25	3
E. U. A.	10	--	--	--	47
Reino Unido	--	--	25	21	12
Yugoslavia	--	--	--	4	3
EXPORTACION					
Brasil	8	--	--	--	--
E. U. A.	7	--	--	--	--
DISTRIBUCION A NIVEL MUNDIAL DE SUS USOS					
Xerografía y electrónica	35	30	35	35	--
Pigmentos	30	30	20	20	--
Vidrio y cerámica	20	20	27	27	--
Metalurgia	7	10	7	7	--
Química y otros	8	10	13	13	--

### 1.15 DIOXIDO DE SELENIO

Son cristales blancos de forma acicular muy higroscópicos e inestables a condiciones atmosféricas, es reducido fácilmente por polvo y trazas de materia orgánica cuando se expone al aire tomando una coloración de rosa a rojiza, por la formación de selenio rojo, además de que es un sólido altamente soluble en agua.

El dióxido de selenio se prepara por la oxidación directa de selenio elemental, mediante calentamiento en presencia de aire y por descomposición térmica (tostación) de algunos compuestos de selenio (selenuros). La oxidación a partir de selenio es utilizada para algunas aplicaciones en laboratorio (como agente oxidante y catalizador en química orgánica) y para la purificación del selenio. La mayor parte del dióxido de selenio es obtenido actualmente como un producto intermedio en la producción del selenio en las refinerías de cobre, en las plantas de ácido sulfúrico y en la tostación de sulfuros minerales. Después del enriquecimiento, pero antes de la tostación se encuentra como selenio elemental, dióxido de selenio y selenuros metálicos, después de la tostación únicamente hay dióxido de selenio.

#### 1.15.1 OXIDACION DE SELENIO ELEMENTAL

A diferencia del dióxido de azufre, el dióxido de selenio no se forma por la combinación directa de los elementos. Cuando selenio elemental se quema en presencia de aire, la formación del dióxido de selenio se incrementa con la relación oxígeno/selenio y debe tomar valores de uno a cuatro, y con la temperatura, como se puede observar en la figura 5, (4).

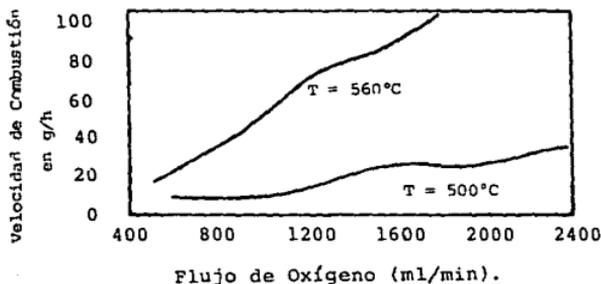
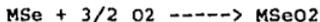


Figura 5. Variación de la velocidad de oxidación de selenio comercial en función del flujo de oxígeno y de la temperatura.

### 1.15.2 TOSTACION OXIDANTE Y POSTERIOR DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS DE SELENIO

Generalmente la oxidación de selenuros metálicos y su posterior descomposición se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones:



en donde M puede ser zinc, plomo, níquel, cobalto, cobre, antimonio, bismuto y plata entre otros.

El dióxido de selenio es estable térmicamente a 500° C cuando se encuentra como vapor saturado; en mezclas de vapor no saturado de dióxido de selenio con vapores de selenio hasta 600° C y hasta 1 000° C o más en presencia de oxígeno, (4).

### 1.16 ACIDO SELENIOSO

Este se prepara mediante la disolución del dióxido de selenio en agua. Es incoloro, cristalino y altamente soluble en agua (6.23 mol/l 000 g de disolución) dando lugar a la formación de soluciones ligeramente ácidas.

Es un agente oxidante que se reduce con facilidad por varios agentes reductores a selenio elemental. Las especies presentes en solución acuosa dependen del pH así como de la concentración del ácido de acuerdo a la figura 6, (4).

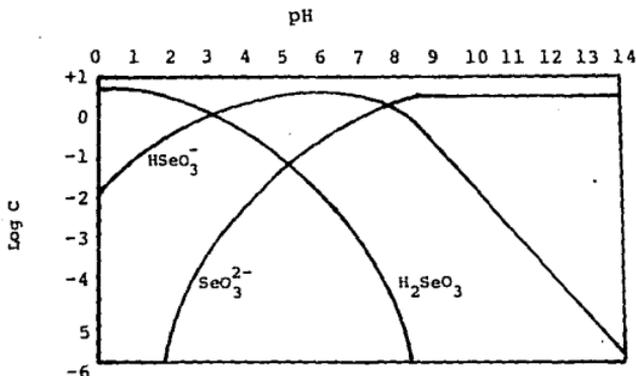


Figura 6. Disociación del ácido selenioso de acuerdo con el pH y su concentración.

## CAPITULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

**RESUMEN PREVIO:** Como se mencionó en el objetivo, lo que se pretende es el diseño de un proceso para la refinación de selenio. Para llevar a cabo dicha refinación se instala apropiadamente el equipo diseñado a fin de que opere con la máxima eficiencia posible (bajos tiempos de operación, altas recuperaciones y pureza del producto al grado comercial).

El proceso empleado consiste en la oxidación del selenio mediante calentamiento en presencia de aire a fin de obtener dióxido de selenio, el cual aprovechando su alta solubilidad en agua es transformado a ácido selenioso para reducirlo posteriormente a selenio elemental empleando como agente reductor dióxido de azufre.

#### 2.1 PROCEDENCIA DEL SELENIO A REFINAR

De acuerdo con el diagrama mostrado en la sección 1.11 para la recuperación de selenio a partir de los lodos anódicos de la empresa Cobre de México (pag. 14), este pasa a solución junto con otros elementos presentes en los lodos mediante la lixiviación ácida, de la cual el ácido selenioso obtenido es reducido a selenio elemental con la insuflación del dióxido de azufre a selenio rojo. Esta reacción es selectiva y únicamente precipita al selenio (a excepción del telurio que solo se puede inhibir empleando altas concentraciones de ácido sulfúrico, 9 M, de la solución a reducir), pero debido a un exceso del agente reductor una vez concluida la reducción del selenio se ocasiona la coprecipitación de otros elementos presentes en la solución, formando los selenuros de dichos elementos y contaminando al selenio.

#### 2.2 MUESTREO DEL SELENIO CONTAMINADO

Debido a que el selenio se encuentra almacenado en seis cuñetes (tambos) fue necesario realizar un muestreo para la obtención de una muestra representativa. Dicho muestreo se realizó tomando muestras iguales de cada cuñete (tres kilos por cuñete) seguido de un cuarteo.

#### 2.3 ANALISIS DE LA MUESTRA REPRESENTATIVA

La muestra representativa se analizó en cuanto al contenido de selenio y de sus principales contaminantes en forma indirecta mediante métodos químico-analíticos: Oxidación-volitilización y absorción atómica.

**OXIDACION-VOLATILIZACION:** Consiste en oxidar y volatili-  
zar al selenio mediante el calentamiento en presencia de aire a 800° C, de modo que las impurezas no volátiles permanezcan en el residuo, determinándose el contenido de selenio por gravi-

metría. Este método se basa en el hecho de que al calentarse a temperatura suficiente al selenio en presencia de aire (800 C) este se oxida y volatiliza, y por ser insuficiente la temperatura como para volatilizar al resto de las impurezas (las cuales presentan una mayor temperatura de volatilización) se logra determinar al selenio por diferencias de pesos entre la muestra inicial y el residuo, sin embargo, este método tiene la desventaja de que se oxidan junto con el selenio al telurio y arsénico, por lo cual este solo es valido para concentraciones bajas en dichos elementos, (Te + As < 0.20 %).

**ABSORCION ATOMICA:** Este ensayo fue realizado por el Laboratorio Químico de Cobre de México en un aparato Perkin Elmer modelo 560.

Para la determinación del selenio se determinan las posibles impurezas para después obtenerlo por diferencia debido a que el aparato solo detecta concentraciones muy pequeñas de los elementos a determinar y no ser posible por esto mismo la determinación directa del selenio que es el elemento en mayor concentración en la muestra.

Aunque se cuenta con los resultados de estos dos análisis ninguno de los dos proporciona la composición real del selenio, por lo cual es necesario la realización de cálculos empleando estos dos resultados para la obtención de una composición más real.

Una vez conocida la composición del selenio a refinar se procede al diseño del equipo a emplear para realizar la refinación de éste. Dicho método surge de las mismas pruebas de oxidación-volatilización para la determinación de la pureza de este selenio, con la diferencia de que en este caso se hace indispensable la recuperación de los gases producidos durante la oxidación (dióxido de selenio principalmente).

#### 2.4 DISEÑO DEL EQUIPO

Puesto que para la refinación se efectúa una oxidación del selenio para posteriormente recuperar y solubilizar en agua este dióxido obtenido, es necesario el diseñar una cámara en la cual pueda llevarse a cabo la oxidación. Dicha cámara consiste en un tanque de acero inoxidable, el cual debe cerrar en forma hermética para evitar las fugas de gases y que además deba contar con dos tubos, uno para la entrada del aire necesario para que se efectúe la oxidación y otro para la salida de estos gases, como se puede apreciar en la figura 6.

El calentamiento de este tanque se llevo a cabo mediante dos mecheros Fisher. En este tanque los gases no son recolectados conforme a lo esperado para su posterior solubilización en agua, sino que se hacen burbujear directamente en agua a

través del tubo 1. El tubo 2 se emplea para la insuflación del aire necesario para la oxidación al interior del tanque.

Aunque con este tanque los resultados obtenidos son satisfactorios (pureza mayor a la obtenida en el proceso tradicional de Cobre de México), es necesaria la modificación de este por requerirse períodos largos de calentamiento para completar la oxidación total de la muestra (2 hr/10 g).

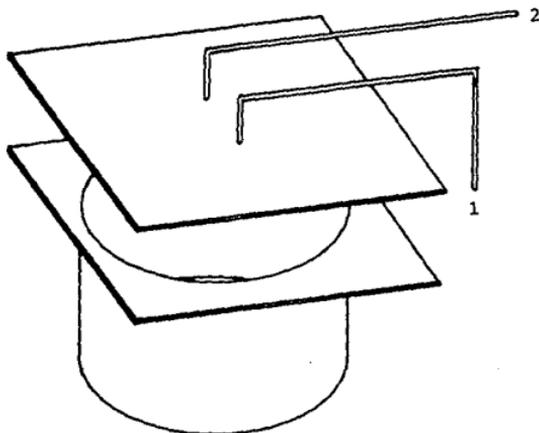


Figura 6.

El objetivo sigue siendo el mismo, solo que es necesario el perfeccionar el sistema de calentamiento del tanque para incrementar la velocidad de oxidación del selenio de acuerdo con lo mostrado en la figura 5 (pag. 21), y lo cual es posible lograr en la mufla (Thermolyne, tipo 1500). Por esto mismo es necesario diseñar otro tanque, en este caso de forma rectangular y con las dimensiones internas de la mufla, Figura 7.

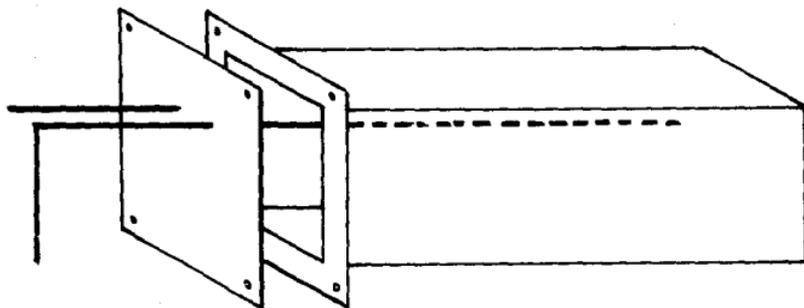


Figura 7.

En este nuevo tanque uno de los tubos se introduce hasta el fondo con el objeto de lograr que el flujo de gases sea a través de todo el recipiente. Con esto se logra superar el problema del calentamiento, pero al incrementarse gradualmente la temperatura, el selenio se funde y disminuye su viscosidad (0.70 cP a 360 °C, igual a la del agua a 40 °C), por lo cual moja el piso del tanque y se escapa a través de la brida sin lograr que se oxide. Para evitar estas fugas es necesario colocar la muestra de selenio en una pequeña charola de acero inoxidable dentro del tanque, lo cual se puede apreciar en la figura 8.

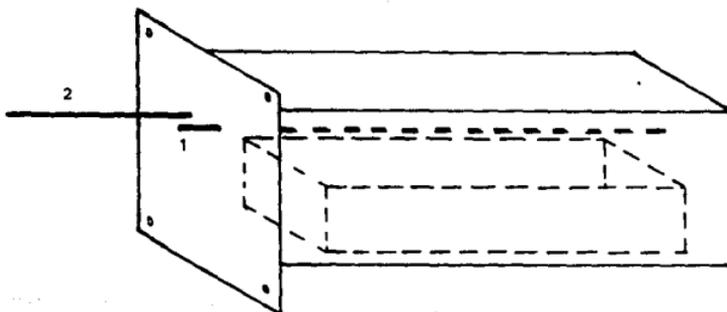


Figura 8

Ya que se tiene la mufla a la temperatura adecuada para realizar la oxidación, se coloca el tanque dentro de esta y así se inicia la refinación. Puesto que con esto se reúnen las condiciones necesarias para incrementar la velocidad de oxidación, mayor temperatura y el aire necesario para que se efectúe la oxidación de acuerdo con la figura 5, (pag. 21), esto da lugar a un nuevo problema: Se presentan fugas de dióxido de selenio a través de la brida. Para solucionar esto se coloca un empaque Garlock, resistente a la temperatura, en la brida de modo que cierre herméticamente y evite las fugas.

Durante las fugas se pudo observar que al enfriarse y cristalizarse el dióxido de selenio fuera del tanque este adquiría una coloración rojiza debido a la formación de selenio rojo amorfo al reducirse el dióxido de selenio por el oxígeno atmosférico. A pesar de que es una pequeña cantidad la que se cristaliza, lo demás se escapa a la atmósfera, se tomó esta para determinarle su pureza, la cual siempre presentó la comercial en las ocasiones en que se presentó el problema de las fugas.

A temperaturas mayores y a mayor flujo de aire (como se observa nuevamente en la figura 5) se obtiene una mayor velocidad de oxidación del selenio, que es lo que se pretende, sin embargo, ahora se presenta un nuevo problema en el tubo 1, el cual se encuentra relativamente frío una vez fuera de la mufla, enfriando y cristalizando los gases en su interior y bloqueando el flujo de estos por el ángulo que forma, por lo cual es necesario cortarlo lo mas cerca posible de la mufla a fin de conectarlo a una manguera que evite las pérdidas de calor y con esto la condensación del vapor. Inicialmente se empleó una manguera común, la cual fue necesario reemplazar debido a que esta no era capaz de soportar la temperatura de los gases de salida de la mufla. Este problema se solucionó utilizando una manguera de neopreno por presentar esta buenas resistencias a la flama, la abrasión, al desgaste, a la acción de vapores ( para este caso de dióxido de selenio ) y una excelente resistencia al calor.

Con esto se logro evitar la cristalización del dióxido de selenio, pero al obtenerse un flujo mayor de gases, el burbujeo de estos en agua resulta insuficiente para la absorción de todo el dióxido de selenio, por lo cual ahora se hace indispensable el perfeccionamiento del sistema de absorción.

Aunque actualmente existen infinidad de sistemas para el lavado y/o recolección de polvos de combustión (precipitadores electrostáticos, lavadores y filtros húmedos, etc.), el aparato a emplear debía ser diseñado por no contar con el presupuesto necesario para la compra de este.

Para las pruebas de laboratorio sería más práctico el diseñar una columna de absorción, por lo cual se pensó en una columna empacada (torre de absorción), sin embargo, se modificó esta por requerir grandes volúmenes de agua. Es por esto que se emplea una columna como la mostrada en la figura 9.



Figura 9.

Dicha columna fue diseñada con tubo PVC sellado por su extremo inferior y con un niple con el fin de conectarlo con la cámara de absorción mediante la manguera de neopreno.

La longitud de dicha manguera debía ser lo más corta posible para evitar de esta forma el enfriamiento y cristalización del dióxido de selenio e impidiendo de esta forma el constante flujo de los gases.

Para que ocurra la absorción del dióxido de selenio se introduce a la columna agua caliente (un litro a ebullición) debido a que la solubilidad del dióxido es mayor en estas condiciones.

La parte superior de la columna se sella con un tapón de hule el cual presenta también un niple por el cual debe salir el aire limpio una vez efectuada la absorción. Para hacer circular los gases a través de la columna hay dos opciones:

- a) Inyectarlos por la parte inferior.
- b) Succionarlos por la parte superior.

de las cuales se prefirió la segunda opción, puesto que con esto es posible disminuir la longitud de la manguera que conecta al tanque de oxidación con la columna y además por existir una baja de presión en esta última.

Al conectar la bomba se genera una presión de vacío en el interior de la columna de absorción de 1 E-03 a 1 E-04 mm Hg, el cual tiende a succionar los gases de la cámara de absorción por el tubo 1 y entrando por sí solo el aire necesario para la oxidación por el tubo 2.

A la temperatura empleada (aproximadamente 800°C) el selenio se encuentra en forma de vapor, y por ser insuficiente el aire que entra libremente por el tubo 2 se succionan vapores de selenio en vez de dióxido de selenio. Este vapor se condensa y se solidifica en el interior del tubo 1 bloqueándolo nuevamente. Para evitar esto es necesario insuflar aire a través del tubo 2 a fin de lograr una oxidación total, sin embargo la presión de vacío debe ser mayor que la del aire insuflado por el tubo 2 con el objeto de evitar las fugas de dióxido de selenio por la brida.

El principal problema durante la refinación es el bloqueo el tubo 1 del tanque de oxidación, ya sea por selenio metálico o dióxido de selenio, entonces, para saber si en realidad existía el flujo de gases por los aparatos antes mencionados se colocó el siguiente dispositivo antes de la bomba de vacío, Figura 10.

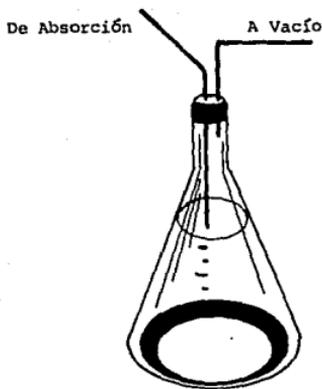


Figura 10.

Una vez que se hace funcionar la bomba, el vacío generado en el interior del matraz ocasiona el flujo de gases (en este caso se trata de aire limpio por haber sido absorbidos ya los vapores de dióxido de selenio dentro de la columna) a través del tubo introducido en el agua generándose un burbujeo, el cual se suspende en el momento en que se bloquea el tubo 1 del tanque de oxidación con selenio metálico.

El niple de la columna de absorción (de 1.27 cm de diámetro interno) da lugar a la formación de burbujas demasiado grandes y como consecuencia de esto el área de contacto gas-líquido es muy baja, con lo cual la absorción dentro de la columna es casi nula. Esta se mejora con un dispositivo que rompe y distribuya pequeñas burbujas por toda la sección transversal de la columna.

Para romper las burbujas, el dispositivo empleado utiliza hojas de fibra de vidrio, las cuales se colocan entre dos mallas que sirven de sostén para evitar sean arrastradas por las mismas burbujas. Se decidió emplear fibra de vidrio por ser ésta inerte a la acción química de los vapores de selenio, y el número óptimo de éstas se determinó realizando el experimento de oxidación con un número inicial de hojas, el cual se fué incrementando en una hoja por cada experimento hasta que a la salida de la columna únicamente se obtenía aire limpio, lo cual fué logrado con dos capas de las ya mencionadas con ocho hojas de fibra de vidrio cada una, colocadas estas en

forma paralela en la parte inferior de la columna, como se observa en la siguiente figura.

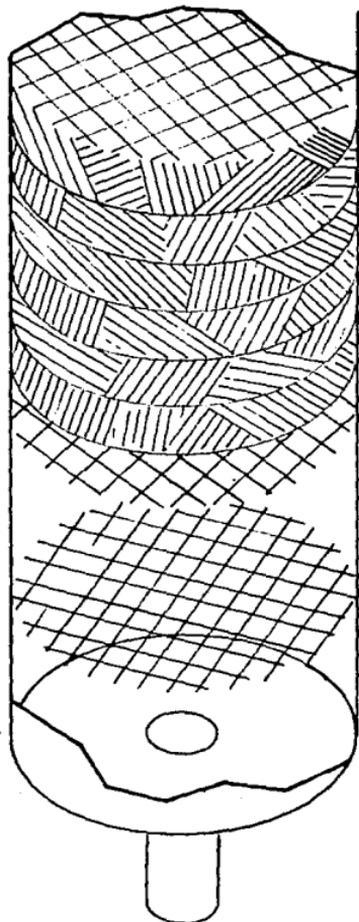


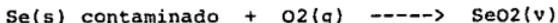
Figura 11.

La determinación del tiempo necesario para que se completara la oxidación de la muestra del selenio fue necesario efectuar el experimento de oxidación-volatilización repetidas veces con una muestra de selenio constante (10 gramos) pero variando los tiempos de calentamiento en la mufla. Concluido este tiempo se procedía a revisar el interior del tanque de oxidación, y en caso de que este aún presentara residuos de selenio se repetía nuevamente la oxidación pero a un tiempo mayor, de esta forma hasta que en el interior del tanque de oxidación únicamente quedara el residuo con las impurezas, siendo este de aproximadamente 15 minutos a una temperatura constante de 800° C.

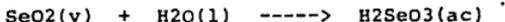
A pesar de que la cámara de oxidación fué construida completamente de acero inoxidable, al igual que el tanque cilíndrico (figuras 6 y 7), se presentaba el desprendimiento de capas de óxido en toda la superficie interior de esta cámara debido a la temperatura de operación empleada, por lo cual se hace indispensable el recubrimiento de ésta con un refractario, recomendándose el mismo que el de la mufla utilizada para hacer las determinaciones de la pureza del selenio por no presentar ésta desgaste durante dichas pruebas por el método de oxidación-volatilización, siendo este de alta alúmina.

Una vez concluida la oxidación, volatilización y absorción del selenio, las reacciones llevadas a cabo son las siguientes:

#### OXIDACION Y VOLATILIZACION

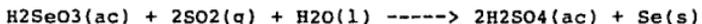


#### ABSORCION



después de las cuales se continúa extrayendo la solución de la columna de absorción, se filtra para separar a las partículas sólidas arrastradas junto con los gases, se acidifica a una concentración de 110 g/l de ácido sulfúrico para que pueda llevarse a cabo la reacción de reducción del ácido selenioso a selenio elemental ( selenio rojo amorfo ) mediante la insuflación de azufre de acuerdo con la siguiente reacción:

#### REDUCCION



Por no contar con el equipo necesario para medir el flujo de dióxido de azufre insuflado a la solución de ácido selenioso, este se insufla en forma lenta de modo que se pudiera observar a simple vista la precipitación del selenio rojo, se deja reposar la solución un tiempo aproximado de una hora para que ocurriera una precipitación total del selenio, se filtra, y a la solución se le insufla nuevamente dióxido de azufre para asegurar que ha precipitado todo el selenio. Para concluir la refinación se seca el selenio.

Como ya se menciona, el selenio obtenido por este proceso es selenio rojo amorfo, el cual para secarlo se introduce en una estufa durante tres horas a una temperatura de 100° C, la cual resulta suficiente para que se lleve a cabo la transformación a selenio negro cristalino.

En la figura 12 se muestra todo el equipo diseñado para la refinación ya instalado.

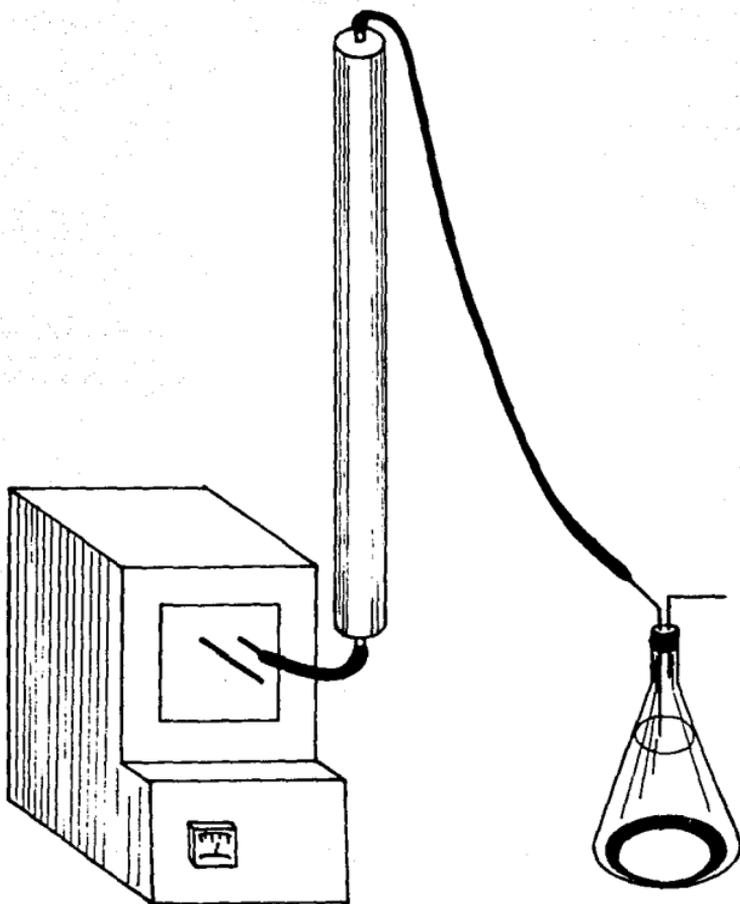
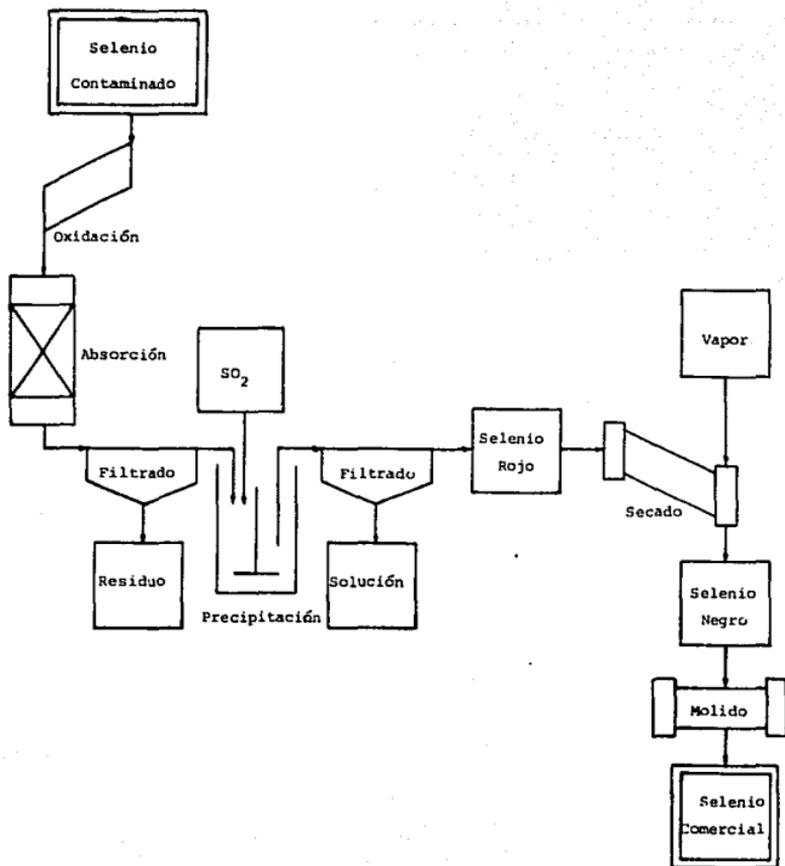


Figura 12.



### CAPITULO 3

#### CALCULOS Y RESULTADOS

##### 3.1 CALCULOS

##### 3.1.1 DETERMINACION DE LA COMPOSICION DEL SELENIO CONTAMINADO

A pesar de que se cuenta con los resultados de dos análisis, oxidación-volatilización y absorción atómica, ninguno de los dos proporciona la composición real del selenio a refinar, entonces, para la obtención de esta se hace uso de ambos análisis. El primero determina juntos al selenio, telurio y arsénico:

Crisol = 21.38575 g  
Crisol + Muestra = 23.36166 g  
Crisol + Residuo = 21.58114 g

con esto se obtienen los siguientes datos:

Peso de Muestra = 1.97588 g  
Peso de Residuo = 0.19536 g

los cuales se emplean para calcular el porcentaje de residuo:

$$\% \text{ Residuo} = (0.19536 \times 100) / 1.97588 = 9.89$$

y con lo cual se puede obtener la cantidad de selenio, telurio y arsénico:

$$100 - 9.89 = 90.11$$

$$\text{Se} + \text{Te} + \text{As} = 90.11 \%$$

Mediante la absorción atómica se disuelve un gramo del selenio contaminado en ácido nítrico concentrado y se filtra el residuo para hacer la determinación de los contaminantes a partir de la solución y determinar al selenio por diferencia sin considerar al residuo. Dicho análisis nos proporciona los siguientes datos:

Elemento	%
Selenio	96.372
Telurio	0.248
Arsenico	0.159

$$\text{Se} + \text{Te} + \text{As} = 96.372 + 0.248 + 0.159 = 96.779$$

La ventaja de este método de análisis es que nos proporciona la relación que existe entre estos tres elementos, lo

ual se emplea para calcular el porcentaje de cada uno de estos. Para el selenio se tiene:

$$(96.372 \times 100)/96.779 = 99.579$$

repetiendo esto mismo para el telurio y el arsénico se obtienen los siguientes resultados, respectivamente:

$$\begin{aligned} &0.256 \\ &0.164 \end{aligned}$$

Con estos tres valores y el obtenido a partir de oxidación-volatilización se calcula la cantidad real de cada uno de estos en el selenio contaminado:

$$(99.579 \times 90.11)/100 = 89.731 \text{ \% Selenio}$$

repetiendo para el telurio y el arsénico se tiene:

$$\begin{aligned} &0.231 \text{ \% Telurio} \\ &0.148 \text{ \% Arsénico} \end{aligned}$$

### 3.1.2 DETERMINACION DE LA EFICIENCIA DEL EQUIPO DISEÑADO

Para la determinación de esta se procede a realizar el experimento de oxidación-volatilización con una muestra del selenio contaminado previamente pesada.

Por no haber sido posible la determinación de la pureza del selenio refinado por el método de absorción atómica, y dado que a las condiciones en las cuales se lleva a cabo la refinación no es posible la eliminación del telurio, se hace la suposición de que se refina junto con el selenio.

Cada experimento se efectua con 10 gramos del selenio contaminado, los cuales contienen 8.9731 y 0.0231 gramos de selenio y telurio respectivamente de acuerdo con los cálculos anteriores. Una vez concluida la refinación se recuperan 8.5261 gramos de selenio más telurio:

Selenio + Telurio antes de la refinación:

$$8.9731 + 0.0231 = 8.9962 \text{ g}$$

Selenio + Telurio después de la refinación:

$$8.5261 \text{ g}$$

datos con los cuales se obtiene la siguiente eficiencia:

$$(8.5261 \times 100)/8.9962 = 94.77 \text{ \% eficiencia}$$

### 1.3 CALCULOS VARIOS

Una vez concluida la oxidación y absorción del selenio, la solución a insuflar con dióxido de azufre debe presentar una concentración de ácido sulfúrico de 110 g/l, cuyos cálculos para determinar la cantidad de ácido a adicionar se presentan a continuación:

Datos:

Masa = 110 g/l
Densidad = 1.84 g/cm <sup>3</sup>
Pureza = 98 %

utilizando la ecuación para determinar la densidad y resolviendo para el volumen se tiene:

$$V = (110/1.84) \times (100/98) = 61 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$$

concentración que corresponde a un pH teórico de:

REACCION	DISOCIACION %
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ----> H}^+ + \text{HSO}_4^-$	100
$\text{HSO}_4^- \text{ ----> H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2
	102 TOTAL

$$(1.122 \text{ M}/1.000 \text{ M}) \times 1.02 \text{ ión mol H}^+ = 1.144 \text{ g ión H}^+$$

$$\text{pH} = -\text{Log H}^+ = -\text{Log } 1.144 = -0.059$$

$$\text{pH} = -0.059$$

La concentración de ácido selenioso en esta misma solución es la siguiente:

Para 10 gramos de selenio contaminado se tienen 8.0802 gramos de selenio refinado:

$$(8.5261 \text{ g} \times 94.77 \%) / 100 \%$$

$$8.0802 \text{ g}$$

$$128.957 \text{ g H}_2\text{SeO}_3 \times 8.0802/78.96$$

$$13.1965 \text{ g H}_2\text{SeO}_3$$

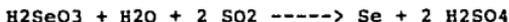
$$1 \text{ M} \times (13.1965/128.957)$$

$$0.102 \text{ M H}_2\text{SeO}_3$$

Concentración de ácido selenioso y pH, que de acuerdo con la figura 6 (Pag. 22), corresponden a un equilibrio en solución de acuerdo a la siguiente reacción:



Ya acidificada la solución se procede a la insuflación del dióxido de azufre para efectuar la reducción del ácido selenioso a selenio rojo amorfo según la siguiente reacción:



Para lo cual se requiere de un volumen teórico de dióxido de azufre de:

$$2 \times 64.062 \times (13.1965/128.957)$$

$$13.111 \text{ g SO}_2$$

$$1 \text{ mol SO}_2 \times 13.111/64.062$$

$$0.205 \text{ mol SO}_2$$

$$(0.205/1 \text{ mol}) \times 22.4 \text{ l} = 4.584 \text{ l}$$

$$4.584 \text{ litros teóricos de SO}_2$$

volumen teórico de dióxido de azufre requerido a condiciones normales de presión y temperatura, y el cual no fue posible medir prácticamente por no disponer el laboratorio de un medidor de flujo.

#### 3.1.4 CALCULOS PARA DETERMINAR LA PUREZA DEL SELENIO REFINADO

Concluida la reducción se procede a determinar la pureza del selenio refinado, para lo cual se emplea el método de oxidación-volatilización, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{Crisol} = 10.27840 \text{ g}$$

$$\text{Crisol} + \text{Muestra} = 11.78454 \text{ g}$$

$$\text{Crisol} + \text{Residuo} = 10.28337 \text{ g}$$

$$\text{Peso de Muestra} = 1.50614 \text{ g}$$

$$\text{Peso de Residuo} = 0.00497 \text{ g}$$

$$\% \text{ Residuo} = (0.00497/1.50614) \times 100$$

$$\% \text{ Residuo} = 0.33$$

$$100.00 - 0.33 = 99.67$$

$$\text{Se} + \text{Te} = 99.67 \%$$

Sin embargo, este último valor no nos proporciona la composición real del selenio refinado, entonces, para la obtención de esta se hace uso de los datos de absorción atómica para el selenio contaminado para obtener la relación que existe entre el selenio y el telurio y la cual se supone se mantiene constante hasta concluir la refinación:

$$\begin{aligned} \text{Se} &= 96.372 \% \\ \text{Te} &= 0.248 \% \\ \text{Tot} &= 96.620 \% \end{aligned}$$

de este total se calculan los porcentajes de selenio y telurio

$$(96.372/96.620) \times 100 = 99.743 \% \text{ Se}$$

repetiendo para el telurio obtenemos:

$$\text{Te} = 0.257 \%$$

porcentajes que corresponden a un 99.41 y 0.26 porcentos respectivos de selenio y telurio en el material refinado:

$$(99.743 \times 99.67)/100 = 99.41$$

### 3.1.5 DETERMINACION DEL CALOR DE REACCION PARA LA OXIDACION DEL SELENIO A 800° C

Este cálculo se lleva a cabo haciendo uso de la ecuación de Kirchoff:

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$



$$\Delta C_p = C_p (\text{Productos}) - C_p (\text{Reactivos})$$

Por no haber sido posible la obtención del  $C_p$  para el dióxido de selenio en la literatura se procede a estimar este a partir de los reportados para el selenio y el oxígeno:

$$\begin{aligned} C_p (\text{O}_2) &= 7.16 + 1.00 \text{ E-03 T} - 4.00 \text{ E-05 T} & (1) \\ C_p (\text{Se}) &= 4.53 + 5.50 \text{ E-03 T} & (2) \end{aligned}$$

$$C_p (\text{Se} + \text{O}_2) = 11.69 + 6.50 \text{ E-03 T} - 4.00 \text{ E-05 T} \quad (1)+(2)$$

Se sustituyen valores de temperatura (temperatura ambiente y temperatura de oxidación) para obtener sus correspondien-

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

tes valores de Cp:

T (K)	Cp
298	9.123
1073	18.317

Aplicando regresión lineal con estos datos se obtiene la siguiente ecuación para el Cp del dióxido de selenio:

$$C_p = 5.588 + 1.186 \text{ E-}02 \text{ T}$$

Contando con esta ecuación para el dióxido de selenio es posible el cálculo del  $\Delta C_p$  necesario para determinar el calor de reacción:

$$\Delta C_p = 5.588 - (7.16 + 4.53) + \\ + (1.186 \text{ E-}02 - (1.00 \text{ E-}03 + 5.50 \text{ E-}03))T + \\ + (0.00 - (4.00 \text{ E}05))T$$

$$\Delta C_p = - 5.857 + 5.360 \text{ E-}03 \text{ T} + 4.00 \text{ E}05 \text{ T}$$

$$\int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT = - 5.833(1073 - 298) + \\ + (5.360 \text{ E-}03)/2(1073 - 298) - \\ - 4.00 \text{ E-}05(1/1073 - 1/298) \\ = - 1673.00 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_r(T2) = - 56.6 \text{ E}03 - 1673.0 = - 58.273 \text{ E}03 \text{ cal/mol}$$

$$- 58.273 \text{ E}03 \text{ cal/mol} \times 4.186 \text{ J/cal}$$

$$\Delta H_r(T2) = - 2.44 \text{ E}05 \text{ J/mol}$$

### 3.2 RESULTADOS

#### 3.2.1 COMPOSICION DEL SELENIO A REFINAR

Mediante los cálculos para la obtención de la composición del selenio a refinar se obtiene la siguiente composición:

Elemento	%
Aluminio	0.006
Antimonio	0.176
Arsénico	0.148
Bismuto	0.160
Calcio	0.058
Cobre	1.862
Estaño	0.021
Fierro	0.248
Manganeso	0.002
Níquel	0.030

Elemento	%
Plata	0.012
Plomo	0.295
Selenio	89.731
Silicio	0.010
Sodio	0.093
Telurio	0.231
Zinc	0.149
Polvo	6.891
Total	100.000

### 3.2.2 COMPOSICION DEL SELENIO REFINADO

Elemento	%
Selenio	99.41
Telurio	0.26
Otros	0.33
Total	100.00

La comparación de los resultados obtenidos experimentalmente con los de Cobre de México se hace con los resultados reportados por esta para el selenio recuperado en el mes de abril de 1988:

Elemento	%
Antimonio	0.370
Arsénico	0.053
Bismuto	0.160
Calcio	0.012
Cobre	0.032
Estaño	0.010
Fierro	0.010

Elemento	%
Níquel	0.003
Plata	0.035
Plomo	0.022
Selenio	99.143
Sodio	0.030
Telurio	0.120
Total	100.000

### 3.2.3 RESULTADOS VARIOS

Eficiencia del equipo diseñado:

$$94.77 \%$$

Concentración de ácido selenioso en la solución obtenida:

$$0.102 \text{ M H}_2\text{SeO}_3$$

pH teórico de la solución:

$$\text{pH} = - 0.351$$

Volumen teórico de dióxido de azufre requerido para completar la reducción del ácido selenioso:

$$V = 4.584 \text{ litros}$$

Calor de reacción para la oxidación del selenio a 800° C:

$$\Delta H_r = - 2.44 \text{ E05 J/mol}$$

## RESUMEN

Con el proceso empleado para la refinación del selenio la máxima pureza que fué posible lograr fué de 99.41 %, y la cual se encuentra en el intervalo de la pureza comercial (99.0 a 99.9 % de selenio), pero con la ventaja de que las recuperaciones logradas con este son altas (95 % o mas dependiendo de si se logra una oxidación total del selenio así como de la absorción de todo el dióxido de selenio producido).

Mediante este método es posible la eliminación de todas las impurezas (a excepción del telurio): La materia orgánica y el arsénico son oxidados y volatilizados a una menor temperatura y debido a que sus correspondientes óxidos son insolubles en agua estos son eliminados. Otras impurezas son eliminadas aprovechando que estas presentan una temperatura de volatilización de sus óxidos mayor que la del dióxido de selenio, tales como el cobre, fierro, plomo, etc., además de los inertes (polvo). El único elemento que no es posible eliminar a las condiciones de operación empleadas es el telurio, puesto que este elemento sufre las mismas reacciones que el selenio durante la refinación, a menos que la concentración de ácido sulfúrico de la solución a insuflar con dióxido de azufre sea lo suficientemente alta como para inhibir su precipitación junto con la del selenio.

La pureza inicial y la forma en que se encuentre el selenio a refinar tiene poca influencia en el proceso de refinación y en la pureza del producto obtenido, puesto que la oxidación se puede llevar a cabo ya sea a partir de selenio elemental o de selenuros metálicos, en cambio, si los contenidos de telurio en dicho selenio son altos (> 1.00 %) es necesaria su eliminación antes de efectuar la refinación o de no ser posible esto, incrementar la concentración de ácido sulfúrico en la solución a reducir de modo que se inhiba su precipitación y de esta forma evitar la contaminación del producto.

Con el tanque de oxidación es posible lograr altas velocidades de oxidación debido a que se pueden controlar la temperatura de oxidación y el flujo de oxígeno (en este caso se trata de aire), de modo que las condiciones sean óptimas para efectuar la oxidación, sin embargo, cuando se incrementa esta velocidad de oxidación dentro de la cámara el flujo de gases producidos también se incrementa, por lo cual la columna de absorción resulta insuficiente para absorber flujos de gases mayores, y aunque con el volumen de agua dentro de la columna de absorción no es posible alcanzar la sobre saturación de ácido selenioso, si es necesario el reacondicionar la columna de absorción adicionándole más hojas de fibra de vidrio e incrementar el volumen de agua hasta lograr nuevamente la absorción total del dióxido de selenio, o sea, la columna de ab-

sorción se puede adaptar para diferentes flujos de gases con solo variar el número de hojas de fibra vidrio y el volumen de de agua en su interior.

El trabajo desarrollado presenta gran utilidad, puesto que con este es posible la refinación del selenio hasta una pureza comercial y a escala industrial una vez que se ha instalado el equipo necesario para dicho fin, debido a que este proceso presenta una alta reproducibilidad, hecho que se comprueba por haberse repetido este en diferentes ocasiones cada vez que se presentaban problemas en la operación del equipo diseñado y al efectuarsele a este las modificaciones necesarias para su perfeccionamiento para posteriormente repetir las pruebas para la refinación, y debido a que en cada muestra del selenio que se obtenía en la refinación este presentó siempre la pureza antes mencionada, por lo cual no se considera necesario el reportarlas por ser todas estas equivalentes.

## CONCLUSIONES

El proceso desarrollado para la refinación del selenio tiene la ventaja de que presenta una alta reproducibilidad, hecho que se puede comprobar debido a que el experimento se repetía nuevamente cada vez que se le hacían modificaciones al equipo para su perfeccionamiento al presentarse problemas con su operación.

Después de probar y modificar varias veces el equipo diseñado se llega a la conclusión de que el mostrado en las figuras 8, 9 y 11, construidos de acero inoxidable, tubo PVC y fibra de vidrio resulto ser el óptimo para el proceso de refinación por oxidación (a excepción de la cámara de oxidación, la cual es indispensable recubrirla interiormente con un material refractario a fin de evitar su oxidación y desgaste).

Con este proceso no existe el riesgo de contaminación del selenio durante su precipitación con dióxido de azufre como en el caso de Cobre de México por haberse eliminado ya las impurezas en pasos anteriores, además de que las recuperaciones obtenidas son altas ( $\approx 95\%$ ) y la pureza resultante mayor que la de esta última.

De acuerdo con la eficiencia del equipo, las recuperaciones y pureza obtenidas del selenio una vez que se superaron todos los problemas con su operación se concluye que los objetivos se cumplen y por lo cual se recomienda este proceso para la refinación del selenio a una escala industrial siempre y cuando se le hagan las modificaciones necesarias al equipo, tales como el emplear un reactor el cual contenga un recubrimiento refractario resistente a la acción química de los vapores de selenio; el sustituir la columna de absorción por una columna empacada, un precipitador electrostático o filtros húmedos para la recuperación o absorción del dióxido de selenio. En cuanto a la reducción del ácido selenioso con el dióxido de azufre no habría el menor problema, puesto que Cobre de México cuenta con el equipo necesario para la precipitación del selenio.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ralph A. Zingaro  
W. Charles Cooper  
Selenium  
Van Nostrand Reinhold Company  
New York (1974)  
Pag. 1-4, 12-28, 31-33, 36, 38-42, 52-53, 56-59, 62.
- 2.- K. W. Bagnall  
The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium  
2a. Ed. Elsevier Publishing Company, Vol 7  
Amsterdam, The Netherlands (1966)  
Pag. 1-2, 7-10, 14, 33-38.
- 3.- Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie  
Selen, Element  
8 th Ed.  
Springer-Verlag  
System-Nummer 10  
Erganzungs Band A 1, (1979)  
Pag. 1-5, 13, 16-16, 26, 49.
- 4.- Gmelin Hanbook of Inorganic Chemistry  
Selenium, Compounds  
8 th Ed.  
Springer-Verlag  
Suplement-Number B 1 (1981)  
Pag. 92, 94, 104, 207-208.
- 5.- Kirk Othomer  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Third Edition  
Volume 20 (1978)  
Willey Interscience Publication  
Pag. 575-578, 581-587, 591-597.
- 6.- Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie  
Selen, Element  
8 th Ed.  
Springer-Verlag  
System-Nummer 10  
Erganzungs Band A 3, (1981)  
Pag. 229.
- 7.- Mining: Anual Review 1984-1988  
Publishing by Mining Jourdal, London  
P. Culliford, Victor Baltrusaitis, E. Hawks.

- 8.- Pawlek, Franz  
Metallhüttenkunde  
Walter de Gruyter  
Berlin, New York (1983)  
Pag. 548-549.
  
- 9.- Sumario Estadístico de la Minería Mexicana 1983-1987  
Consejo de Recursos Minerales  
Mexico, D. F. (1988)  
Pag. 122-124.
  
- 10.- O. Kubaschewski & E. Ll. Evans  
Metallurgical Thermochemistry  
John Wiley & Sons, Inc.  
New York  
Pergamond Pres. LTD  
London (1956)  
Pag. 180-185, 316, 318