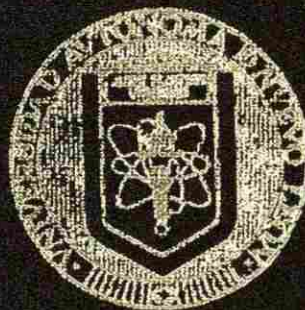


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION  
DE DIOXINAS (PCDD/Fs) EN LA ETAPA DE  
SINTERIZACION DEL PROCESO HY-RECOVERY

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

MARIA DE LOURDES ESPINO ZUNIGA

CIUDAD UNIVERSITARIA

MAYO DE 2002



TM

Z5853

.M2

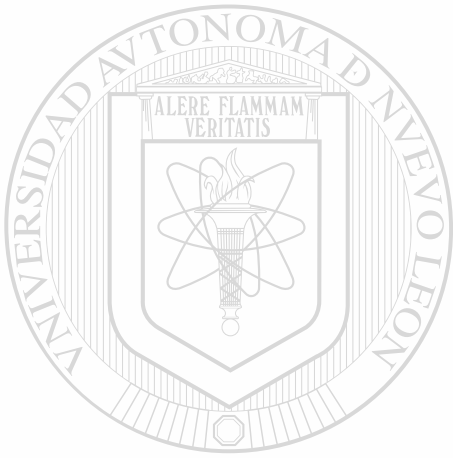
FIME

2002

.E8



1020147527



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION  
DE DIOXINAS (PCDD/Fs) EN LA ETAPA DE  
SINTERIZACION DEL PROCESO HY-RECOVERY

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE **TESIS** BIBLIOTECAS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

MARIA DE LOURDES ESPINO ZUNIGA

CIUDAD UNIVERSITARIA

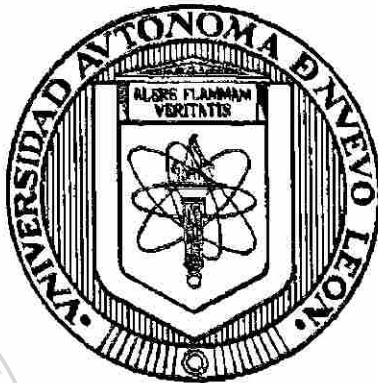
MAYO DE 2002



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**



**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA FORMACIÓN DE DIOXINAS (PCDD/Fs)  
EN LA ETAPA DE SINTERIZACIÓN DEL PROCESO HY-RECOVERY**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**PRESENTA:**

**MARIA DE LOURDES ESPINO ZÚÑIGA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**MAYO DE 2002**

972 551

TH

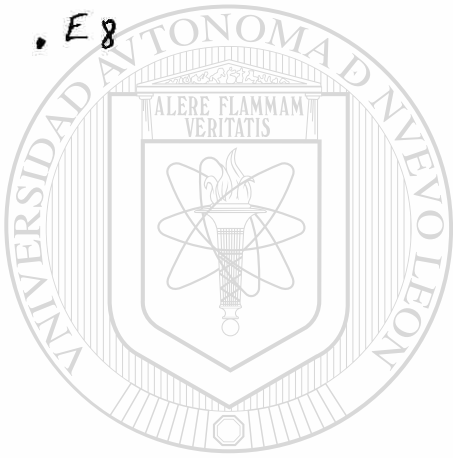
25853

.M2

F14E

2002

.E8



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



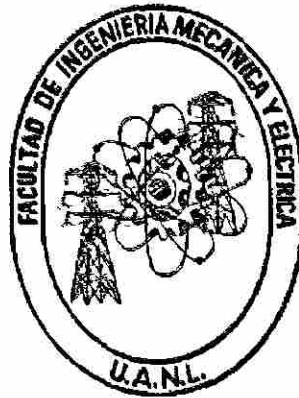
FONDO  
TESIS



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**



**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA FORMACIÓN DE DIOXINAS (PCDD/Fs)  
EN LA ETAPA DE SINTERIZACIÓN DEL PROCESO HY-RECOVERY**

**TESIS**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**PRESENTA:**

**MARIA DE LOURDES ESPINO ZÚÑIGA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

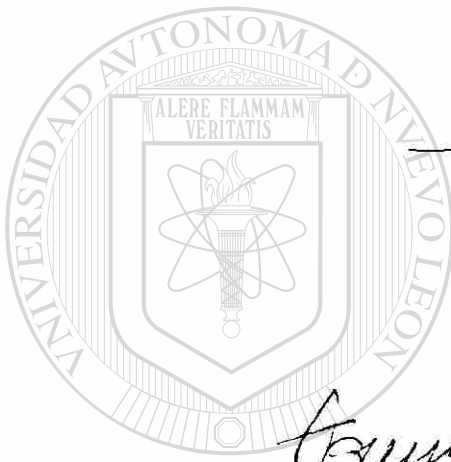
**MAYO DE 2002**



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Estudio termodinámico de la formación de dioxinas (PCDD/Fs) en la etapa de sinterización del proceso HY-RECOVERY", realizada por la alumna Maria de Lourdes Espino Zúñiga, matrícula 0792042, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor  
Dr. Alberto J. Pérez Unzueta

Coasesor  
Dr. Ignacio Álvarez Elcoro

Coasesor  
Dra. Ana María Guzmán  
Hernández

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Vo.Bo.  
M.C. Roberto Villarreal Garza  
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, N.L. Abril de 2002.



Dedico esta Tesis a:

*Mónica Zúñiga Torres*

Mi madre, que a lo largo de mi vida ha iluminado no sólo los buenos momentos, sino también los de tristeza y me ha enseñado que hay veces en que los problemas te hacen caer, pero lo más importante es tener la fé, la fuerza y el valor para levantarse.

*Ana Bertha Espino Zúñiga*

A mi hermana, a la cual le agradezco su apoyo en los momentos difíciles de este trabajo, ya que siempre has confiado en mi y en mi capacidad, hasta en momentos en los que yo no lo he hecho. Además de tus consejos y enseñarme a ser paciente, ya que has sabido llevar tus problemas con mucha fé.

*Ma. Yolanda Espino Zúñiga*

Mi hermana, a la que le agradezco su apoyo y solidaridad, ya que siempre me has apoyado en mis desiciones. Además de compartir responsabilidades que solo con el apoyo mutuo hemos podido sacar adelante y que con ayuda de Dios continuaremos haciendolo.

Mis hermanos: Jorge, Fernando, Javier y a mi padre.

Mis cuñadas: Sandra y Leticia, gracias por ser como son: sencillas, sinceras y sobre todo por hacer feliz a mis hermanos.

Mis sobrinos: Ana Carolina y Aldahir, los cuales son la alegría de la casa y que me hacen recordar momentos de mi niñez.

A la vida que me ha permitido conocer la felicidad, que me ha hecho caer y también me ha dejado levantar, para continuar aprendiendo a vivir mejor.

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios:

Por haberme permitido llegar hasta esta etapa de mi vida. Además de ayudarme y darme la fe y fortaleza para poder superar los problemas que se presentaron, tanto en este trabajo, como en mi vida personal.

Al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales (PDIM) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (UANL):

Por haberme abierto las puertas y mi reconocimiento por la labor que realizan en la formación de tantos jóvenes que son el futuro de nuestro país.

A la empresa HYLSA.SA. de C.V.:

Especialmente a su departamento de investigación. Al Dr. Raúl Quintero, Ing. Ricardo Viramontes, por permitir que este trabajo se llevara a cabo. Dentro de la misma al M.C. Juan Antonio Villarreal. Al Ing. Alberto Soriano, por su apoyo, consejos y recomendaciones. Al Ing. Jorge N. Cháveznava por su gran ayuda con el paquete ASPEN PLUS™ y por sus recomendaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por su apoyo, ya que sin su ayuda no hubiera sido posible que continuara mis estudios

---

Al Dr. Alberto J. Pérez Unzueta

Quien no estimando tiempo, tuvo la paciencia de asesorar el presente estudio. ®

Al Dr. Ignacio Álvarez Elcoro

Por sus valiosos comentarios, los cuales enriquecen el presente trabajo.

A mis maestros del PDIM, por compartir con nosotros sus conocimientos.

A mis amigos y compañeros del PDIM, especialmente a mis compañeros de generación (Fernando Morales, Fernando Mtz. Gilberto, Vicente, Jaime), Marsella, Laura, Jesús (gracias por tu ayuda), Edén, Lalo, José Luis, Román, Erwin. Gracias por su apoyo y amistad que espero continúe por siempre.

Muy especialmente a la Dra. Ana María Guzmán por su ayuda, apoyo y recomendaciones a lo largo de este trabajo. Pero principalmente por su amistad, ya que es una de las personas más sencillas y nobles que he conocido y de la cual he aprendido mucho, tanto, en lo profesional, como en lo personal.



## PRÓLOGO

El ser humano se ha distinguido por una constante búsqueda en mejorar su condición de vida. Así, desde tiempos remotos, se inició un proceso por conquistar a la naturaleza, para obtener los materiales que permitan la construcción de utensilios y herramientas que facilitaran las tareas diarias. El acero es quizá, uno de los materiales que más ha impactado el desarrollo industrial y tecnológico en los últimos dos siglos. Con la fabricación de hierro y acero a escala industrial, inicia la Revolución Industrial del siglo XIX. Hoy en día, continuamos con esa búsqueda por satisfacer la necesidad humana de progreso. Día a día nos encontramos con más y mejores productos. La industria del acero, no es la excepción a este reto. La empresa HYLSA, S.A. de C.V. líder mundial en tecnología siderúrgica, busca continuamente mantener su liderazgo con ambiciosos programas de Investigación y Desarrollo Tecnológico. Conscientes del impacto ambiental de los procesos siderúrgicos y en particular de los procesos patentados por HYLSA, S.A. de C.V., se han iniciado exitosamente una serie de investigaciones en este campo. Es en este marco, donde el presente trabajo hace una notable contribución en nuestra búsqueda por ser de los mejores en el mundo en la fabricación de aceros. El impacto ambiental de los procesos industriales, a cobrado mayor importancia en los últimos años. Al iniciar este proyecto, sentíamos un casi total vacío de información y conocimiento a nivel mundial sobre los compuestos denominados "dioxinas" (PCDD/Fs). A pesar de esta incertidumbre, nos fue grato contar con la entusiasta participación de la Ing. María de Lourdes Espino Zúñiga, autora del presente trabajo, quien tomó el reto de incursionar en un área tan nueva, que apenas hoy, con los resultados de su tesis, se empieza a formar un cuerpo sólido de conocimientos.

El objetivo de la empresa es crear más riqueza para beneficio de todos. El objetivo de la Universidad es la generación de nuevo conocimiento y la formación de personas con un alto nivel de preparación. El presente trabajo es un buen ejemplo del trabajo en conjunto Empresa-Universidad, donde se cumplen los objetivos primarios y se cumplen con creces las metas esperadas.

La Ing. Espino Zúñiga ha tratado el presente tema con una notable claridad. Traduciendo la escasa y difusa información en un solo cuerpo sistemáticamente ordenado. Los modelos predictivos, basados en la información existente de las propiedades termodinámicas de los productos clorados bajo estudio, así como de las condiciones reales de operación de una planta piloto, permiten conocer con mayor certidumbre la fenomenología de las moléculas policloradas. Además, la importancia de los propios resultados de la Ing. Espino Zúñiga sin lugar a duda son, una valuable contribución científica, no solamente a nuestra empresa, sino al conocimiento general de la humanidad.

Monterrey, N.L. a Mayo del 2002  
Ing. Ricardo Viramontes Brown

## RESÚMEN

La empresa Hylsa, S.A de C.V., líder mundial en desarrollo tecnológico en siderurgia, visualizando de antemano las fuertes restricciones ecológicas tanto nacionales como internacionales, ha iniciado una serie de desarrollos tecnológicos que les permita competir a nivel mundial. Este es el caso del proceso HY-RECOVERY®, proceso único en el mundo. Este proceso permite reciclar los desechos de la planta siderúrgica con el fin de obtener unidades metálicas. Una de las grandes ventajas de este proceso es la facilidad que permite tratar los residuos dentro de la planta siderúrgica. Requisito actual para procesos "cero emisiones". Sin embargo, y a pesar de las ventajas ecológicas que este proceso ya de por sí ofrece, aún falta evaluar y certificar, en base a métodos internacionales, la emisión de gases.

En esta parte de la investigación se demostró termodinámicamente que no existe la factibilidad de formación de las dioxinas (PCDD/Fs) en el proceso HY-RECOVERY® en su etapa de sinterización, bajo las consideraciones realizadas en el presente trabajo.

Para lo cual, se realizaron mediciones en planta piloto, tanto de las concentraciones de algunos precursores de dioxinas y cloro total, (debido a la imposibilidad por causa económica de hacer la medición directa de las dioxinas), lo cual no fue factible, haciéndose aún más evidente la necesidad de disponer, en nuestro país, de equipo de Cromatografía de Gases con Detector de Masas (CG/DM) con una mayor resolución.

Posteriormente, se procedió a alimentar las propiedades termodinámicas de las dioxinas (PCDD/Fs), además de las concentraciones de Carbono, gas Cloro, Hidrógeno y el flujo de aire al ASPEN PLUS™, para realizar las simulaciones de formación de dichos compuestos. Primeramente a las condiciones de la planta y posteriormente variando el flujo de aire y gas cloro en el sistema.

María de Lourdes Espino Zúñiga



# INDICE

	Página
RESÚMEN	i
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	
2.1 Aspectos generales	6
2.1.1 Características de las dioxinas	7
2.1.2 Medios en los que se encuentran las dioxinas (PCDD/Fs)	7
2.1.3 Cantidad de toxicidad equivalente internacional (I- TEQ)	8
2.2 Simulaciones de la formación de dioxinas anteriormente realizadas	10
2.3 Mediciones de dioxinas en el proceso de producción del acero	11
2.3.1 Etapa de sinterización	11
2.3.2 Etapa de reducción del material sinterizado	12
2.3.3 Etapa de aceración en el horno eléctrico de arco	13
2.4 Teorías de formación de los compuestos tipo dioxina durante la combustión	13
2.4.1- Material alimentado contaminado con dioxinas	14
2.4.2.- Formación a partir de precursores	14
2.4.3.- Formación a partir de compuestos orgánicos y donadores de cloro	15
2.4.4.- "De novo síntesis"	16

### CAPÍTULO 3.- PROCESO HY-RECOVERY

3.1 Colección de los residuos del proceso de producción de acero	18
3.2 Mezclado de residuos	19
3.3 Sinterización de los residuos en el proceso HY-RECOVERY	20
3.4 Reducción Directa del sinter producido	23
3.5 Aceración en Horno Eléctrico de Arco del sinter reducido	24

### CAPÍTULO 4.- CONDICIONES TERMODINÁMICAS PARA LA FORMACIÓN DE LAS DIOXINAS

4.1 Propiedades termodinámicas de las dioxinas (PCDD/Fs)	27
4.2 Equilibrio	29
4.2.1 Importancia del cálculo del equilibrio en reacciones químicas en la industria	29
4.2.2 Aplicación de los criterios de equilibrio a las reacciones químicas	30
4.3 Cálculos considerados	31
4.3.1 Constantes críticas	33
4.3.2 Gases reales	34
4.3.2.1 Cálculo del factor acéntrico	34
4.3.2.2 Cálculo del factor de compresibilidad (Z)	35
4.3.3 Coordenada de reacción	35
4.3.4 Multiplicadores indeterminados de Lagrange	37
4.4 Aire teórico y aire en exceso	41

### CAPÍTULO 5.- ASPEN PLUS™

5.1 Diagrama de flujo	42
5.2 Componentes químicos	43
5.2.1 Reactantes	43
5.2.2 Productos	43

5.2.3 Estructuras moleculares	44
5.3 Condiciones de operación	44
5.4 RGIBBS	45
5.5 Otras funciones de ASPEN PLUS™	46

## CAPÍTULO 6.- EXPERIMENTACIÓN

6.1 Procedimiento para hacer el muestreo de materia prima	48
6.2 Pruebas realizadas en planta piloto	48
6.3 Información alimentada al programa Aspen Plus™	56
6.3.1 Compuestos considerados en el presente trabajo	56
6.3.2 Descripción de la estructura de las moléculas de dioxinas (PCDD/Fs) en Aspen Plus™	57
6.3.3 Información calculada con ayuda de Aspen Plus™ para gases reales	59
6.3.4 Diagrama de flujo del proceso	60
6.4 Obtención de la cantidad en kmol de los elementos del sistema analizado (C, H, O, Cl), de la cantidad de materia utilizada en el proceso a escala industrial	61
6.5 Simulaciones efectuadas en el programa Aspen Plus™	66

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### CAPÍTULO 7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Resultados de los análisis por Cromatografía de gases con detector de masas	68
7.2 Perfil de temperatura del proceso	72
7.3 Resultados de la parte de simulación de formación de Dioxinas (PCDD/Fs) en Aspen Plus™	77
7.3.1 Efecto de los diferentes flujos de aire	79
7.3.2 Efecto de la variación de la cantidad en kmol/hr de Cloro	97

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
8.1 Conclusiones	106
8.2 Recomendaciones	107

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	109
----------------------------	-----

LISTA DE TABLAS	114
-----------------	-----

LISTA DE FIGURAS	116
------------------	-----

ANEXO A Propiedades termodinámicas para dioxinas (PCDDs y PCDFs) determinadas por el método de diferencias por Olga V. Dorofeeva	121
--	-----

ANEXO B Peso molecular, entalpía de evaporación, temperatura de fusión y de evaporación de las dioxinas (PCDDs y PCDFs), utilizados en el presente trabajo	132
--	-----

ANEXO C Valores obtenidos del factor acéntrico, la temperatura y presión crítica y el factor de compresibilidad	133
---	-----

ANEXO D Resultados obtenidos de las simulaciones en ASPEN PLUS™ con diferente flujos de aire y gas cloro	134
--	-----

ANEXO E Cálculo del porcentaje de exceso de aire en el sistema analizado	146
--	-----

GLOSARIO	147
----------	-----

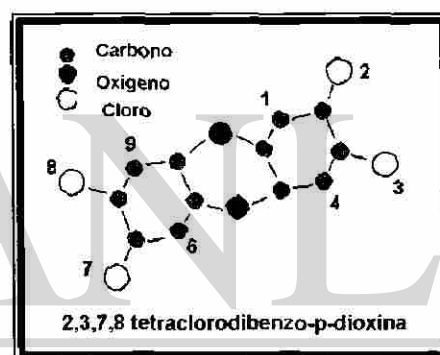
RESÚMEN AUTOBIOGRAFICO	148
------------------------	-----

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

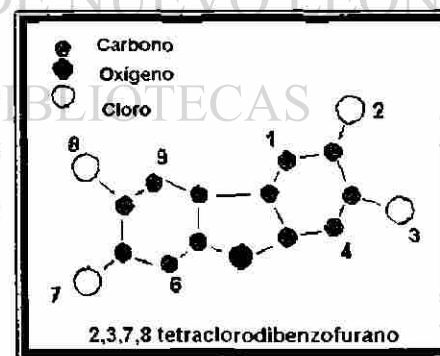
# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Las "Dioxinas" son un grupo de 75 compuestos, constan de dos anillos bencénicos unidos con dos átomos de oxígeno y con al menos un átomo de cloro.



Los "Furanos" son un grupo de 135 compuestos que constan de dos anillos bencénicos unidos con un átomo de oxígeno y uno o más átomos de cloro.



A estos compuestos bencénicos clorados, con uno o dos átomos de oxígeno, se les llama genéricamente Dioxinas o bien PCDD/Fs (Dibenzodioxinas/furanos policloradas), y forman parte de una familia química más amplia: los organoclorados<sup>(1)</sup>.



Los organoclorados son las sustancias que resultan de la unión de uno o más átomos de cloro a un compuesto orgánico (estos últimos, constituyen la base de la materia viva y están formados por átomos de carbono e hidrógeno fundamentalmente). Aunque esta unión puede ocurrir de forma natural, la inmensa mayoría de estas sustancias se forma artificialmente. Estas sustancias son nocivas para los seres vivos. En el ser humano pueden causar alteraciones en los sistemas inmunitario, reproductor y endocrino, además de causar cáncer<sup>(1)</sup>.

Las dioxinas pueden ser producidas en muy diversos procesos industriales o en la combustión de desechos<sup>(2)</sup>. Las principales fuentes de emisión son los incineradores de desechos municipales, incineradores de desechos de los hospitales, la producción de papel, la producción de productos químicos, tales como, los insecticidas y fumigantes, así como en la producción de artículos de PVC, la producción de aluminio y acero. En esta última, se presenta principalmente cuando se utiliza chatarra como materia prima y durante la recuperación de finos por medio de sinterizado<sup>(3-6)</sup>.

La industria siderúrgica es una industria con un alto impacto ambiental. Un gran esfuerzo se ha hecho y se continua haciendo para minimizar este impacto.

Uno de los principales problemas actuales es la captación y confinamiento de los productos residuales de difícil transformación, siendo estos los polvos de aceración de horno eléctrico de arco (HEA), entre otros. Debido a que son residuos de difícil transformación actualmente se confinan en depósitos subterráneos ecológicos. Sin embargo esta no es una solución definitiva, ya que estos depósitos son cada vez más escasos y en algunos países ya no se permiten más depósitos de este tipo. En el caso de los polvos de horno eléctrico de arco (HEA), estos contienen partículas con compuestos de Fe, Zn, Cu, Cd, Sn y otros metales y no metales considerados tóxicos.

Actualmente no existen suficientes procesos tecnológicos que permitan la recuperación integral de estos metales, motivo por el cual un método general es

el confinamiento de estos residuos en depósitos subterráneos, comúnmente denominadas celdas, con el consabido impacto ecológico que esto representa. Ante esta problemática, la empresa siderúrgica HYLSA, S.A. de C.V., ha iniciado un ambicioso programa de disminución del impacto ambiental de sus operaciones. En este sentido se ha desarrollado una tecnología llamada HY-RECOVERY<sup>®(7)</sup>. Esta tecnología procesa los residuos de acería con el objetivo de recuperar las unidades metálicas de Fe, para re-integrarlo en los procesos de obtención de acero y para acondicionar las unidades metálicas no ferrosas (Zn, Sn, Cu, Cd, etc.) para ser empleadas como materia prima por la industria metalúrgica no ferrosa.

Uno de los pasos en esta tecnología HY-RECOVERY es la sinterización de polvos provenientes del HEA, escama de molino y finos de mineral de hierro. Aunado a que en el HEA se utiliza chatarra la cual comúnmente está contaminada con metales no ferrosos (Cu, Zn, Sn, etc.) y con productos orgánicos clorados (aceites, grasas, pinturas, plásticos, etc.). Por este motivo, existe la preocupación en la empresa HYLSA, S.A. de C.V. que en este proceso se dé la formación de compuestos como las dioxinas (PCDD/Fs).

---

#### Objetivo e hipótesis.-

El objetivo del presente trabajo es diseñar una metodología, en base a las propiedades termodinámicas y consideraciones prácticas, para determinar si en el proceso de sinterizado del proceso HY-RECOVERY, se cumplen las condiciones termodinámicas para la formación de dioxinas. El programa a utilizar es un paquete termodinámico llamado ASPEN PLUS <sup>TM</sup>.

Siendo la hipótesis propuesta que en el proceso HY-RECOVERY se tienen los elementos necesarios (C, Cl, H y O ) y la temperatura necesaria para la formación de dioxinas. Además que la formación de las mismas estará en función de que se cumplan las condiciones termodinámicas para la formación de dichos compuestos clorados.

### Metodología.-

En el presente trabajo, se tomarán muestras de las materias primas a utilizar en la fabricación del sinter y el sinter producido, las cuales serán analizadas por cromatografía de gases con detector de masas, esto con el fin de cuantificar si hay precursores presentes en la misma antes de llevarse a cabo el proceso y hacer un estimado apropiado al proceso específico.

Posteriormente se tomarán lecturas de las temperaturas del proceso en diferentes posiciones, esto con la finalidad de cuantificarla.

Después se alimentarán al programa ASPEN las propiedades termodinámicas de las dioxinas, tales como su entalpía de formación y de vaporización estándar, energía libre de Gibbs estándar, capacidad calorífica a diferentes temperaturas, además de las temperaturas de vaporización y de fusión, peso molecular, su estructura. Lo anterior, con la finalidad de determinar la factibilidad de formación de las dioxinas en el proceso HY-RECOVERY, en su etapa de sinterización, a través de la minimización de la energía libre de Gibbs.

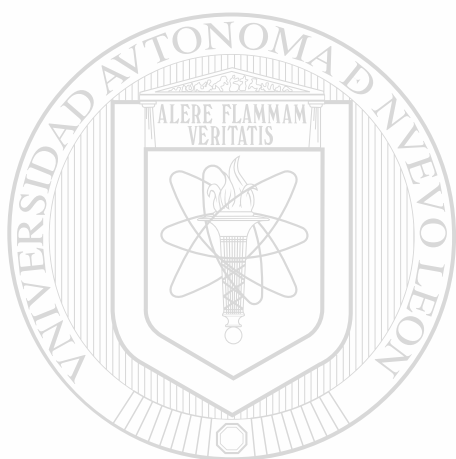
---

Considerando que toda la materia está mezclada (no hay capas). El flujo de aire y la concentración de los elementos es constante en cada simulación (C, H, O, Cl). Es decir, para cada temperatura analizada se tiene la misma cantidad de dichos elementos. Además de que se alcanza el equilibrio en las reacciones de formación de los compuestos a analizar.

### Limitaciones.-

La principal limitación en el presente trabajo es el alto costo del análisis de dioxinas (cotizado a 6,000 U.S. Dólares en el año 2,000). Además de que es un número muy reducido de Laboratorios en el mundo que tienen la infraestructura y metodología para realizar dichos análisis. Lo anterior, se debe a las bajas concentraciones de dichas sustancias (en el orden de partes por cuatrillón, ppq).

Esta es la razón de la propuesta de modelar la posibilidad de formación de dioxinas, utilizando un paquete termodinámico, en un proceso industrial novedoso como el HY-RECOVERY.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

### 2.1 ASPECTOS GENERALES

Esta clase de compuestos ha causado gran preocupación entre la opinión pública, además de un fuerte interés por parte de la comunidad científica. Gran parte de la preocupación de la opinión pública se relaciona con la caracterización de estos compuestos entre las sustancias más tóxicas producidas por el hombre que se han estudiado; pues estos compuestos han producido una gran variedad de efectos tóxicos en animales de laboratorio<sup>(8)</sup>, con concentraciones cientos o miles de veces menores a las de la mayoría de los compuestos considerados como contaminantes ambientales.

Actualmente se tienen límites de emisión permisibles para las dioxinas en diversos países, tales como: Alemania<sup>(52)</sup>, en el cual se tiene un límite de emisión de 1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (para una definición de I-TEQ/Nm<sup>3</sup> ver la sección 2.1.3) y en Japón se tiene un límite de emisión de 1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> para las industrias ya instaladas y 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> para las nuevas fabricas que producen acero<sup>(5 9)</sup>.



### 2.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS DIOXINAS

- ☒ Son muy estables. Permanecen en el aire, el agua y el suelo cientos de años, resistiendo los procesos de degradación físicos o químicos.
- ☒ Los seres vivos no han desarrollado métodos para metabolizarlos y destoxificarlos. Resisten por tanto la degradación biológica.
- ☒ Son más solubles en grasas que en agua, por lo que tienden a bioacumularse<sup>(10)</sup>.

Las dioxinas y muchos otros compuestos tóxicos, se forman como resultado de una combustión incompleta de cualquier material orgánico, habiendo la presencia de oxígeno y cloro. Esto ocurre principalmente cuando la temperatura de combustión es demasiado baja, concretamente entre 200°C y 700°C<sup>(2)</sup>.

En los sistemas de incineración de desechos municipales, cuando existe aire suficiente para la combustión, la temperatura es superior a 950°C y el tiempo de permanencia es suficientemente largo (el cual depende de los materiales que se estén quemando), toda la dioxina y el resto de sustancias se destruyen de forma eficaz, siendo necesario un enfriamiento rápido para evitar nuevamente la formación de este tipo de compuestos<sup>(11-15)</sup>.

### 2.1.2 MEDIOS EN LOS QUE SE ENCUENTRAN LAS DIOXINAS (PCDD/Fs)

Las dioxinas se encuentran en todo el mundo<sup>(16)</sup>, en prácticamente todos los medios, incluyendo el aire, la tierra, el agua, sedimentos, productos agrícolas, lácteos y carne<sup>(17)</sup>.

Altos niveles de estos compuestos son encontrados en la tierra y sedimentos marinos; y muy bajos niveles se encuentran en el agua y el aire.

Las dioxinas entran a la atmósfera directamente a través de la emisión al aire o indirectamente, por ejemplo, a través de la volatilización de tierra o agua, o la resuspensión de partículas. La depositación puede ocurrir directamente en la tierra o sobre la superficie de las plantas<sup>(18)</sup>.

En el suelo, sedimento y agua, las dioxinas están asociadas primeramente a partículas y materia orgánica, debido a su alta afinidad a las grasas y baja solubilidad en el agua. Además, exhiben un potencial de volatilización pequeño cuando están unidos a las partículas. Las evidencias disponibles indican que las dioxinas, particularmente los tetra congéneres o más clorados, son compuestos extremadamente estables bajo condiciones ambientales<sup>(17)</sup>.

### 2.1.3 CANTIDAD DE TOXICIDAD EQUIVALENTE INTERNACIONAL (I-TEQ)

Como ya se había mencionado, el término "dioxina" (como se usa en evaluaciones medio ambientales y de salud) no hace referencia a solo un compuesto químico, realmente representa 210 compuestos diferentes (75 dibenzo p-dioxinas cloradas y 135 dibenzofuranos clorados). Cada uno de estos compuestos tiene una toxicidad diferente, que varía de 0 a niveles mucho más altos. Por esto, los científicos y los comunicadores de riesgo han empezado a discutir las emisiones de dioxinas en términos de "equivalentes tóxicos" en lugar de un total de emisiones de dioxinas<sup>(17)</sup>.

Varios esquemas para determinar los equivalentes tóxicos han sido propuestos. En 1989, se alcanzó el consenso internacional científico en un conjunto de Equivalentes Tóxicos Internacionales que han sido adoptados por la Agencia de Protección Medio Ambiental de los Estados Unidos y la mayor parte de los países europeos. Las Dioxinas expresadas en esta forma son frecuentemente anotadas como I-TEQ<sup>(17)</sup>.

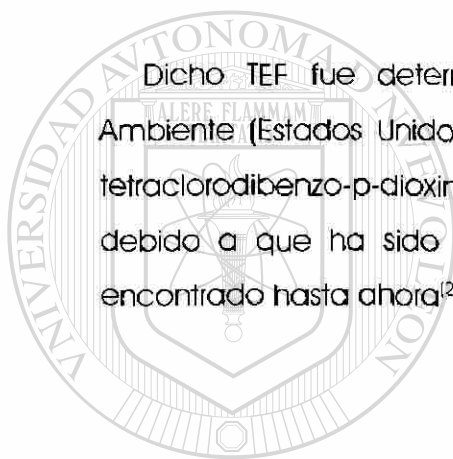
El cálculo de la equivalencia tóxica (I-TEQ) de una mezcla consiste en multiplicar la concentración de los congéneres individuales por su TEF (factor de toxicidad equivalente) correspondiente. La suma de dicha multiplicación de los congéneres individuales por su TEF, es igual a Cantidad de Toxicidad Equivalente Internacional (I-TEQ) de la mezcla.

$$I-TEQ = \sum C_i \times TEF$$

donde  $C_i$  es la concentración de la dioxina detectada

TEF es el factor de toxicidad equivalente (ver Tabla 2.1)

Dicho TEF fue determinado por las Agencias de Protección del Medio Ambiente (Estados Unidos, Canadá), teniendo como base la dioxina 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Este compuesto en particular fue escogido debido a que ha sido uno de los más estudiados, y por ser el más tóxico encontrado hasta ahora<sup>[26]</sup>, ver Tabla 2.1.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 2.1 Factores de toxicidad equivalente para las dioxinas, según USEPA<sup>(1)</sup>

COMPUESTO	TEF
2,3,7,8-TCDD	1.00
1,2,3,7,8 Penta-CDD	0.50
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0.10
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDD	0.10
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	0.10
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	0.01
1,2,3,4,5,6,7,8-OCDD	0.001
2,3,7,8 TCDF	0.1
1,2,3,7,8- Penta-CDF	0.05
2,3,4,7,8- Penta-CDF	0.5
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0.1
1,2,3,7,8,9- Hexa-CDF	0.1
1,2,3,4,7,8- Hexa-CDF	0.1
2,3,4,6,7,8- Hexa-CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8- Hepta-CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9- Hepta-CDF	0.01
1,2,3,4,5,6,7,8-OCDF	0.001

## 2.2 SIMULACIONES PREVIAS DE FORMACIÓN DE DIOXINAS

En 1992 Spencer y Neuschutz<sup>(19)</sup>, realizaron algunas simulaciones, en una de las cuales se utiliza la base de datos THERDAS en conjunción con el programa ChemSage<sup>(19)</sup>, utilizando los datos de las propiedades termodinámicas obtenidas por Shaub<sup>(20)</sup>. Posteriormente, en el año 2,000, fue determinado que este método no es confiable para este tipo de compuestos clorados según Nagahiro<sup>(21)</sup>.

Eriksson y Spencer<sup>(22)</sup>, en 1997, utilizaron datos termodinámicos en conjunción con programas como el CHEMSAGE y el CHEMAPP empleados para simular la formación de dioxinas en los gases de salida de una planta de sinterizado.

Otra simulación más, fue la realizada por A. K. Zaytsev<sup>(23)</sup> en 1998, en la cual utilizan el programa IVTANTHERMO e información de las propiedades termodinámicas determinadas por Gurvich<sup>(24)</sup> y analizaron el sistema  $C+1.5H+0.5Cl$ , la cual es la composición típica del PVC. En ese trabajo se concluye que la formación de furanos (PCDFs) excede notablemente la formación de PCDDs.

Otra simulación fue realizada en 1994 por D.Thompson<sup>(25)</sup>, en esta utiliza las propiedades reportadas por Benson<sup>(26)</sup> y Sahub<sup>(27)</sup>. En ese trabajo también se concluye que los PCDFs se forman preferentemente que los PCDDs a altas temperaturas.

## 2.3 MEDICIONES REPORTADAS DE DIOXINAS EN PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE ACERO

Existe muy poca información de estudios realizados acerca de la formación de dioxinas en la producción siderúrgica.

### 2.3.1 ETAPA DE SINTERIZACIÓN

En el año 2001, E. Kasay<sup>(5)</sup> realizó un estudio en el proceso de sinterización del mineral de hierro. Determinó que la concentración total de los PCDF es más grande que la de las PCDD por más de 10 veces. Otra etapa de dicha investigación<sup>(28)</sup>, fue determinar el efecto del contenido de cloro en la materia prima en las emisiones, concluyendo que tanto la concentración y la toxicidad de los PCDD/Fs se incrementan con el incremento en la concentración del cloro,



lo cual sugiere que el cloro en la materia prima afecta la emisión de dioxinas en la cama de sinter.

Después de haber realizado dicha investigación E. Kasay y colaboradores, sugieren que el incremento en la cantidad de PCDD/Fs no es necesariamente grande durante el proceso, debido a que la cama de sinterizado puede actuar como un proceso de descomposición de PCDD/Fs dependiendo de las condiciones de operación.

Otra investigación realizada por Buekens<sup>(29)</sup>, fue llevada a cabo en una planta de sinterizado de lecho móvil. En esta se concluye que la formación de las dioxinas depende de las condiciones de operación y que la distribución de PCDD/Fs es probablemente controlada por la termodinámica y en segundo lugar por los factores catalíticos. Lo cual es también propuesto por Pirard<sup>(30)</sup> en el año 2001, debido a que en sus estudios sobre la "de novo síntesis" la distribución de los isómeros es independiente del tiempo de reacción.

### 2.3.2 ETAPA DE REDUCCIÓN DEL MATERIAL SINTERIZADO

Información referente a la formación de dioxinas durante el proceso de reducción directa no se ha reportado. Únicamente se tiene el conocimiento de la información proporcionada por HYLSA<sup>(61)</sup>, en la cual se desarrolló un modelo de simulación del comportamiento termodinámico de las dioxinas presentes en el polvo de horno eléctrico de arco alimentado al proceso de reducción. En el cual, no se determinó la factibilidad de formación de dioxinas, ya que el ambiente es reductor y las dioxinas presentes debieran descomponerse. En éste, las propiedades termodinámicas de las dioxinas se estimaron a partir de métodos de contribución de grupos.

### 2.3.3 ETAPA DE ACERACIÓN EN EL HORNO ELÉCTRICO DE ARCO

Tysklind<sup>32)</sup> en 1989, estudió la formación y emisión de PCDD/Fs, en un horno piloto de 10 toneladas en Suecia. Se cargaron en el horno materiales ferrosos con diversos contenidos de materiales clorados, bajo diferentes condiciones de operación (alimentación continua, carga por lotes al horno abierto, carga por lotes con el horno cubierto). Las mayores emisiones sucedieron durante la carga por lotes (0.3 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> seco o 1.7 ng TEQ/kg de material alimentado) cuando se cargó chatarra metálica con plásticos de PVC. Un menor nivel de emisión (0.1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> seco o 0.6 ng TEQ/kg de material alimentado) se detectó en el caso del procesamiento de chatarra metálica con aceites de corte que contenían aditivos clorados (0.4 g de cloro por kg de material alimentado).

Para todos los tipos de material procesado los perfiles de congéneres en las muestras del flujo de gas, permitió determinar que se generaban PCDFs principalmente, en lugar de PCDDs, en el proceso.

En Alemania se han realizado algunas mediciones en chimeneas para diferentes hornos<sup>33)</sup>.

## 2.4 TEORÍAS DE FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS TIPO DIOXINA DURANTE LA COMBUSTIÓN

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La emisión de dioxinas al ambiente en el proceso de combustión puede ser explicado por medio de cuatro teorías<sup>34-36)</sup>, las cuales no pueden ser consideradas como mutuamente exclusivas:

- 1.-Material alimentado contaminado con Dioxinas
- 2.-Formación a partir de precursores
- 3.-Formación a partir de compuestos orgánicos y donadores de cloro
- 4.-Formación "de novo síntesis"

### 2.4.1 - MATERIAL ALIMENTADO CONTAMINADO CON DIOXINAS

El material alimentado contiene dioxinas y alguna porción sobrevive al esfuerzo térmico impuesto por el calor en el proceso de combustión, y son subsecuentemente emitidas, ver Figura 2.1.

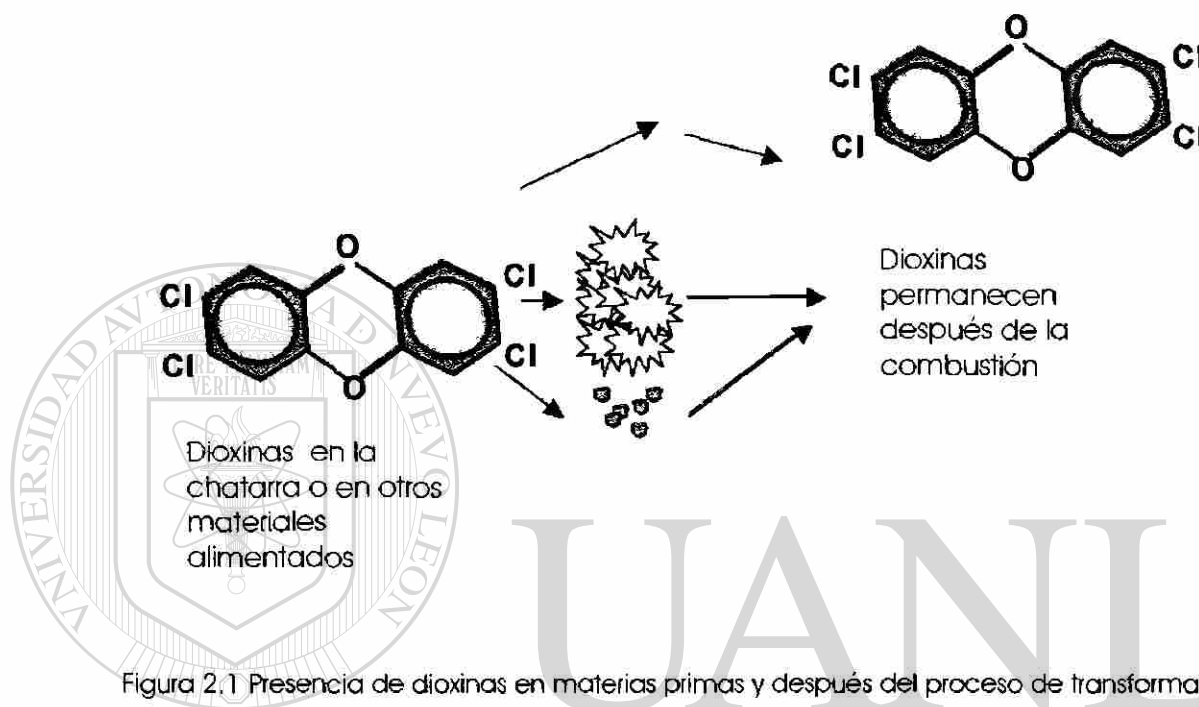


Figura 2.1 Presencia de dioxinas en materias primas y después del proceso de transformación

### 2.4.2 - FORMACIÓN A PARTIR DE PRECURSORES

Los PCDD/Fs se forman por rearrreglos moleculares de fragmentos de la descomposición térmica de los compuestos precursores<sup>[37,38]</sup>, que son compuestos orgánicos clorados que poseen semejanza parcial estructural a las moléculas de PCDD/Fs. Entre los precursores se han identificado a los bifenilos policlorados, fenoles clorados y bencenos clorados, ver Figura 2.2.

Se cree que la formación de PCDD/Fs ocurre después de que el precursor se condensa y se adsorbe sobre la superficie de una partícula de carbón amorfo, en el cual, los sitios activos de estas partículas promueven las reacciones que

forman los PCDD/Fs. Se ha observado que estas reacciones se catalizan por los cloruros inorgánicos adsorbidos a las partículas<sup>[39]</sup>.

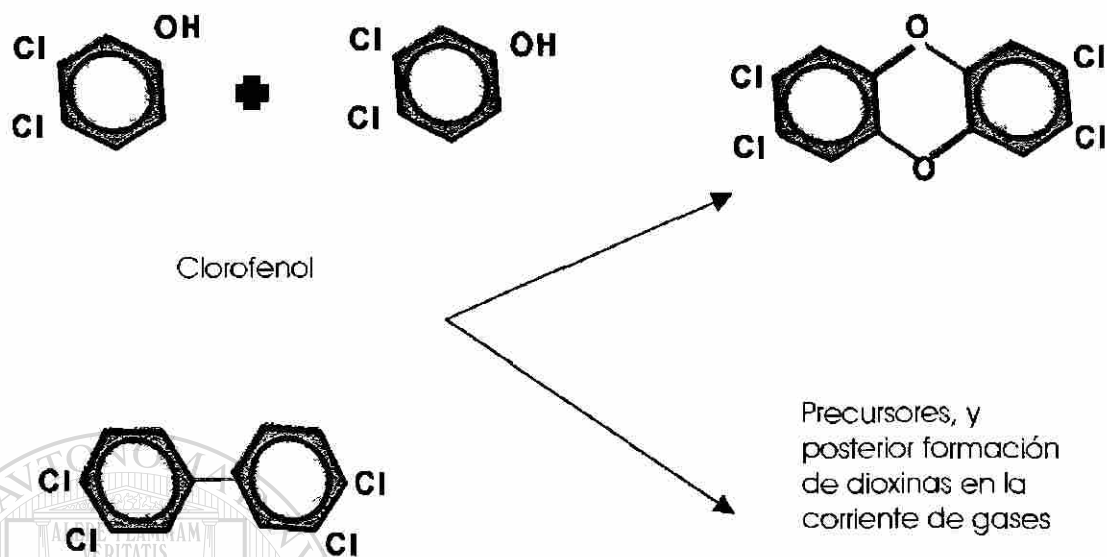


Figura 2.2 Formación de dioxinas a partir de precursores clorados

### 2.4.3.- FORMACIÓN A PARTIR DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y DONADORES DE CLORO

Las dioxinas son sintetizadas en la misma región de combustión como en el anterior. En esta teoría, los compuestos tipo dioxinas son formados a partir de no precursores, los cuales incluyen productos del petróleo, celulosa, lignina, coque, carbón, y gas de ácido clorhídrico<sup>[34]</sup>.

En esta teoría la formación de dioxinas requiere la presencia de un donador de cloro, la formación y cloración de un compuesto químico intermedio que es un precursor.

La primera diferencia entre la teoría 2 y 3, es que la teoría 2 requiere la presencia de un compuesto precursor en el material alimentado y la teoría 3 comienza con la combustión de diversas sustancias que no son definidas como

precursores, los cuales eventualmente reaccionan formando un precursor<sup>(39)</sup> y posteriormente la molécula tipo dioxina.

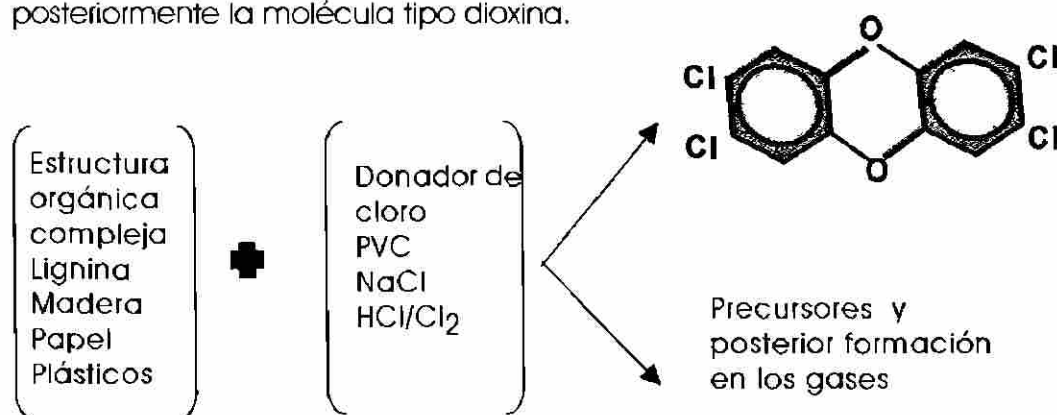


Figura 2.3 Formación de Dioxinas y/o precursores a partir de compuestos orgánicos y donadores de cloro

#### 2.4.4.- "DE NOVO SÍNTESIS" ( APROX. 250 °C)

De acuerdo a las investigaciones de Hagenmeier y Vogg<sup>34)</sup>, las dioxinas pueden formarse sin que necesariamente se parta de moléculas orgánicas precursoras. Es suficiente que el cloro este presente en forma de sal de ciertos metales, para que la formación de la dioxina se acelere a temperaturas de aproximadamente 250 °C en presencia de oxígeno y carbón. La acción decisiva de inicio de la reacción es la formación de cloruro de cobre o de otros metales catalíticos como el hierro.



-La ceniza es fuente de carbón, catalizadores y cloro<sup>(40-42)</sup>

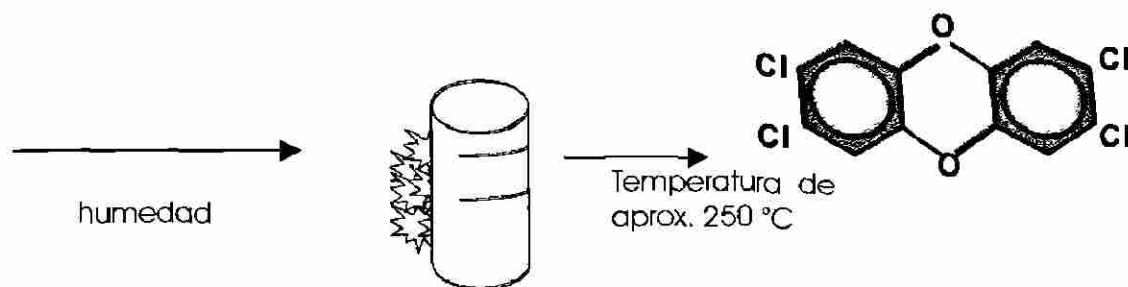


Figura 2.4 Formación de dioxinas por "de novo síntesis"

Varios óxidos metálicos catalizan la oxidación, incluyendo los de cobre y fierro. Esta reacción forma algunas estructuras cíclicas, incluyendo el benceno, fenol, bifenilo, dibenzodioxinas y furanos. Estas últimas tres se pueden formar por acoplamiento de las estructuras cíclicas elementales, como las primeras dos, por una reacción llamada la reacción de acoplamiento de Ullman. De manera alternativa, las estructuras de PCDD/Fs se generan directamente por oxidación de capas de carbón y la subsiguiente degradación de los anillos carbónicos excedentes.

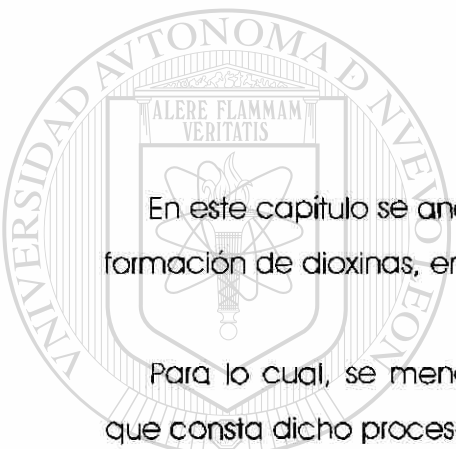
Simultáneamente ocurre la cloración de estas estructuras cíclicas elementales y condensadas, o directamente en la capa de carbón. La cloración es catalizada fuertemente por las sales metálicas, especialmente las de cobre.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El cobre cataliza las rutas de reacción que conducen a la formación de PCDD/Fs. El Fierro tiene un fuerte efecto catalítico sobre las reacciones de oxidación, pero su efecto es más débil en las reacciones de cloración.

## CAPÍTULO 3

### PROCESO HY-RECOVERY



En este capítulo se analizará el proceso HY-RECOVERY, en lo referente a la formación de dioxinas, en su etapa de sinterización.

Para lo cual, se mencionará en forma general cada una de las etapas de que consta dicho proceso.

---

#### 3.1 COLECCIÓN DE LOS RESIDUOS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACERO QUE SERÁN UTILIZADOS COMO MATERIA PRIMA EN EL PROCESO HY-RECOVERY

Los finos de mineral de hierro, polvos del horno eléctrico de arco y escama de molino son colectados (ver Figura 3.1) y almacenados para su posterior uso en este proceso<sup>[43]</sup>.

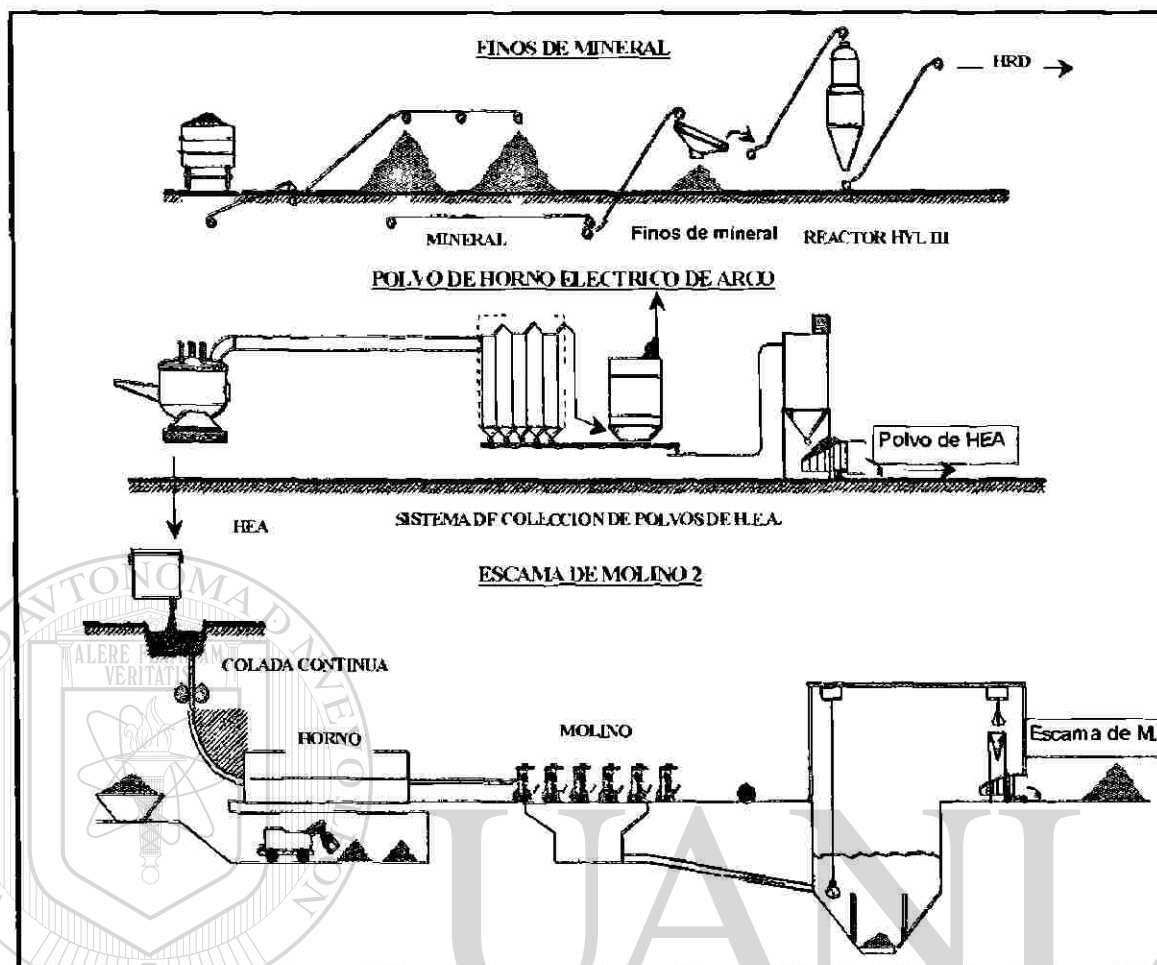


Figura 3.1 Colección de finos de mineral, polvo de horno eléctrico de arco (HEA) y escama de molino

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.2 MEZCLADO DE RESIDUOS METÁLICOS

Se mezclan los polvos del horno eléctrico de arco con aglutinante, coque y agua (ver Figura 3.2). Posteriormente esta mezcla se peletiza y se le agregan la escama de molino, el polvo de decapado y los finos de mineral de hierro, después se vuelve a mezclar y se envía a la siguiente etapa (sinterización) de este proceso.

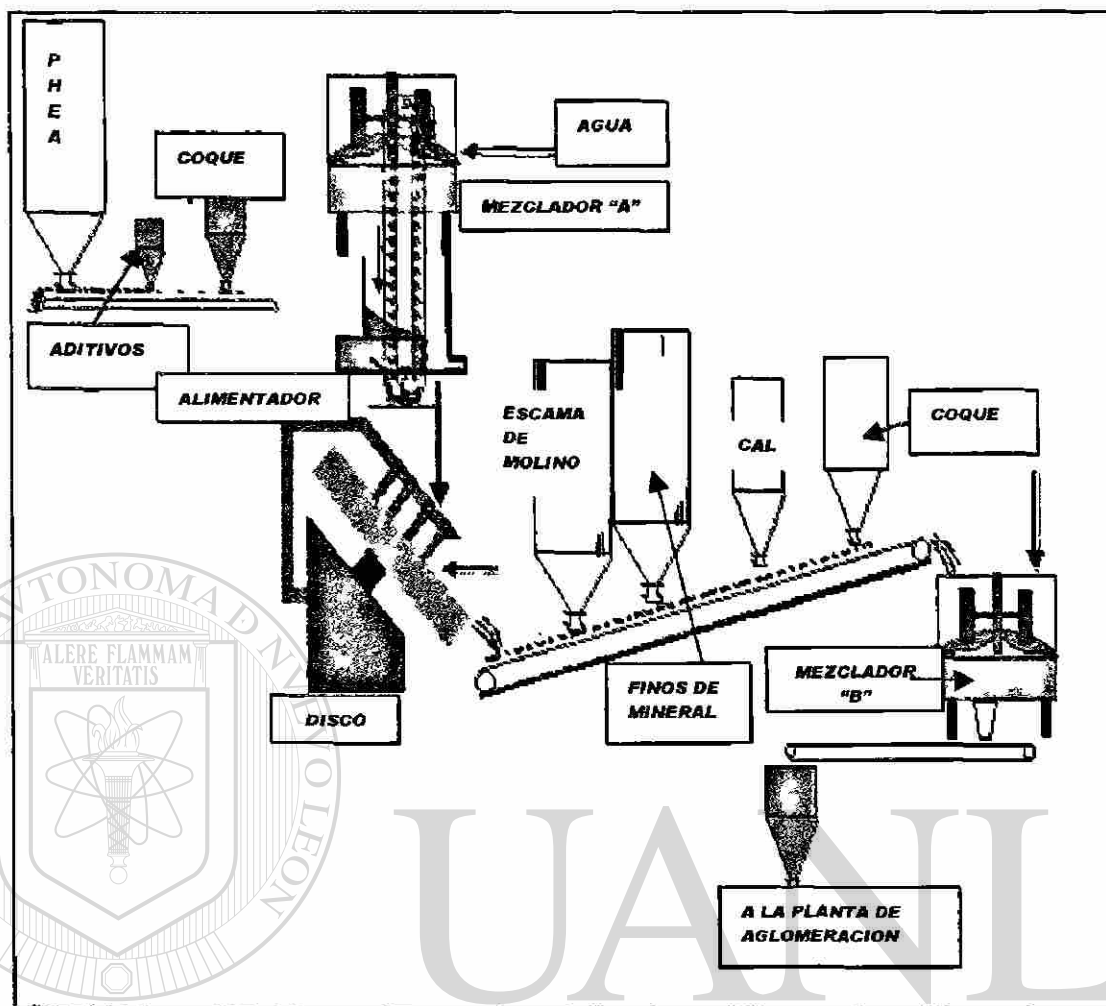


Figura 3.2 Obtención de la mezcla de polvos de horno eléctrico, escama de molino y finos de mineral de hierro

### 3.3 SINTERIZACIÓN DE RESIDUOS EN PROCESO HY-RECOVERY

La mezcla obtenida en la etapa anterior es sinterizada, para lo cual se prepara la cama a sinterizar, primeramente se coloca una cama de material ya sinterizado. Posteriormente se colocan camas de la mezcla obtenida en la etapa anterior (punto 3.2).

Para iniciar la combustión se utiliza el gas natural y el frente de sinterización avanza de arriba hacia abajo. En la etapa de sinterización los gases de combustión son extraídos por una serie de extractores que aspiran aire a través

de la carga. Por tanto, tiene lugar una combustión gradual de la cama desde la superficie hasta el fondo, hasta que todo el coque se consume. El aire caliente que mantiene la combustión, seca y precalienta las capas, preparándolas para una sinterización posterior, en la Figura 3.3 se muestra el diagrama de una planta. Siendo la ignición y su progreso gobernadas por las materias primas, incluyendo el coque y sus características físicas: humedad, tipo, porosidad, tamaño, etc.

Después que todo el material es sinterizado y la cama de sinter se enfría, el producto se quiebra y se pasa por mallas para medir su tamaño de partícula, según lo cual una parte es utilizada en la etapa siguiente de reducción directa y la otra como base para la siguiente cama de sinterizado a producir.

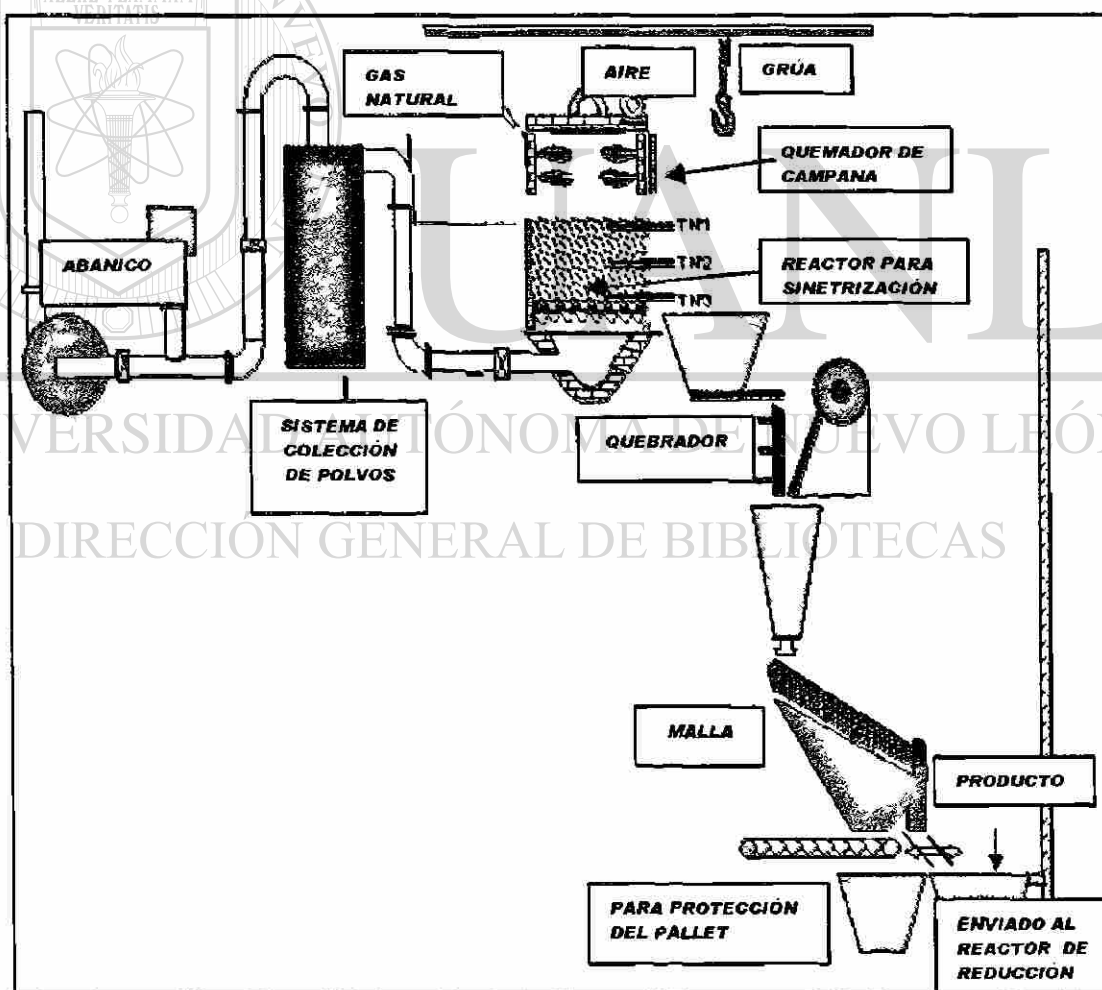


Figura 3.3 Diagrama de una planta de sinterizado para el proceso HY-RECOVERY

En lo referente a los gases extraídos que son los que precalientan las capas inferiores, éstos después de que salen de la cama de sinterizado son transportados a un sistema colector de polvos metálicos y finalmente a la chimenea donde estos gases son emitidos al ambiente.

Este proceso de sinterizado es una parte muy importante para la contribución a una operación económica y ecológica de la industria siderúrgica. Aún más, con este nuevo proceso, el cual ya de inicio tiene el objetivo de hacer la recuperación de unidades metálica a partir de los residuos de este tipo de industria.

### 3.4 REDUCCIÓN DIRECTA DEL SINTER PRODUCIDO

En esta etapa se alimenta el sinter producido anteriormente (punto 3.3) al reactor de reducción directa y se aplica gas natural, teniendo como subproducto agua y otros compuestos.

Posteriormente, se obtienen las unidades metálicas y se efectúa la remoción de metales pesados a través de esta etapa del proceso HY-RECOVERY, Figura

3.4.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

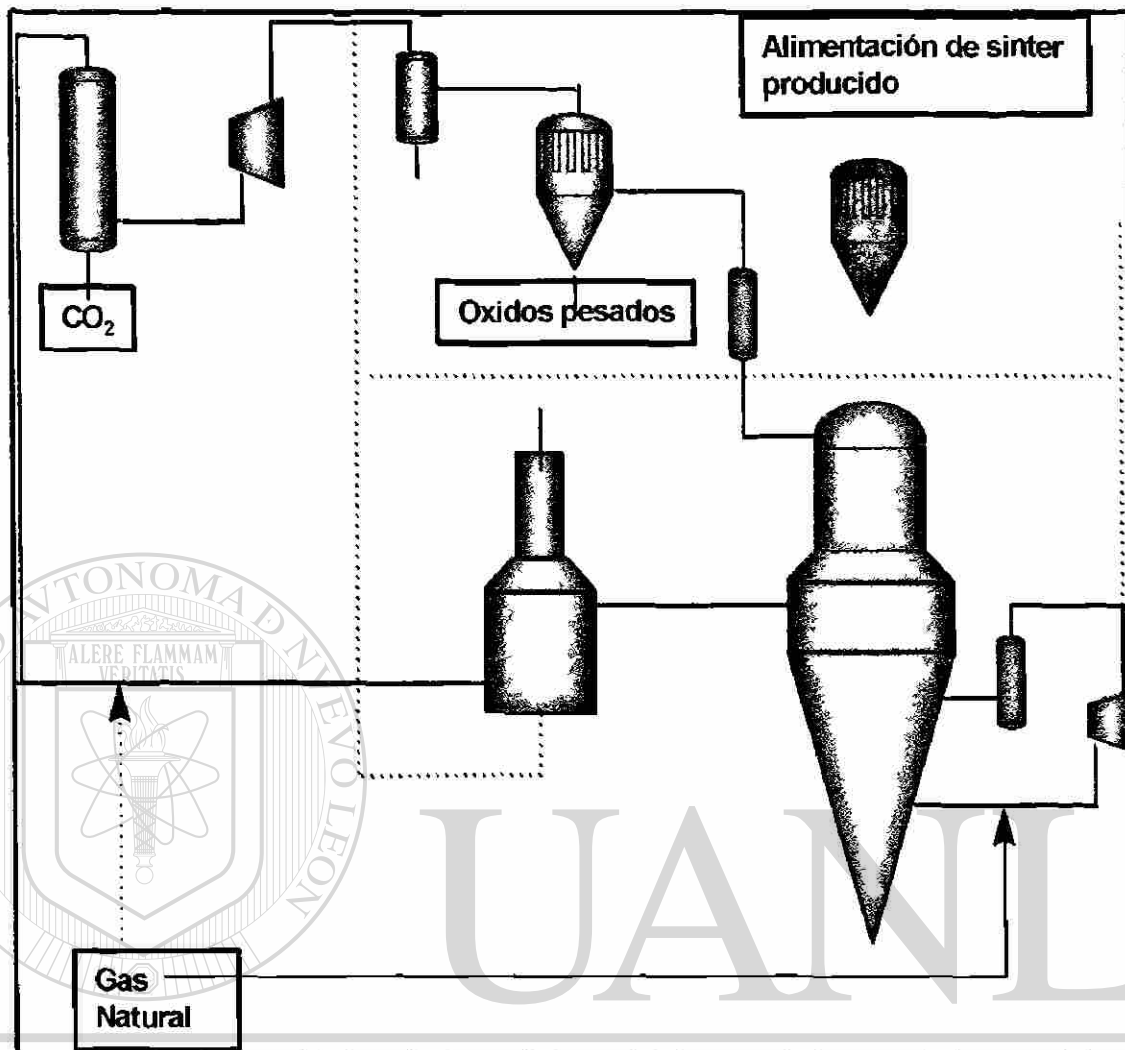


Figura 3.4 Reducción del sinter y remoción de metales pesados (Zn, Pb, Cd).

### 3.5 ACERACIÓN EN HORNO ELÉCTRICO DE ARCO DE SINTER REDUCIDO

Después de tener el sinter reducido se sigue el proceso normal de aceración, en el cual se alimenta la carga de sinter reducido, (Figura 3.5).

El horno eléctrico de arco consta de una cuba con electrodos para cerrar un circuito eléctrico que permita el paso de la corriente a través de la carga y provocar el calentamiento.



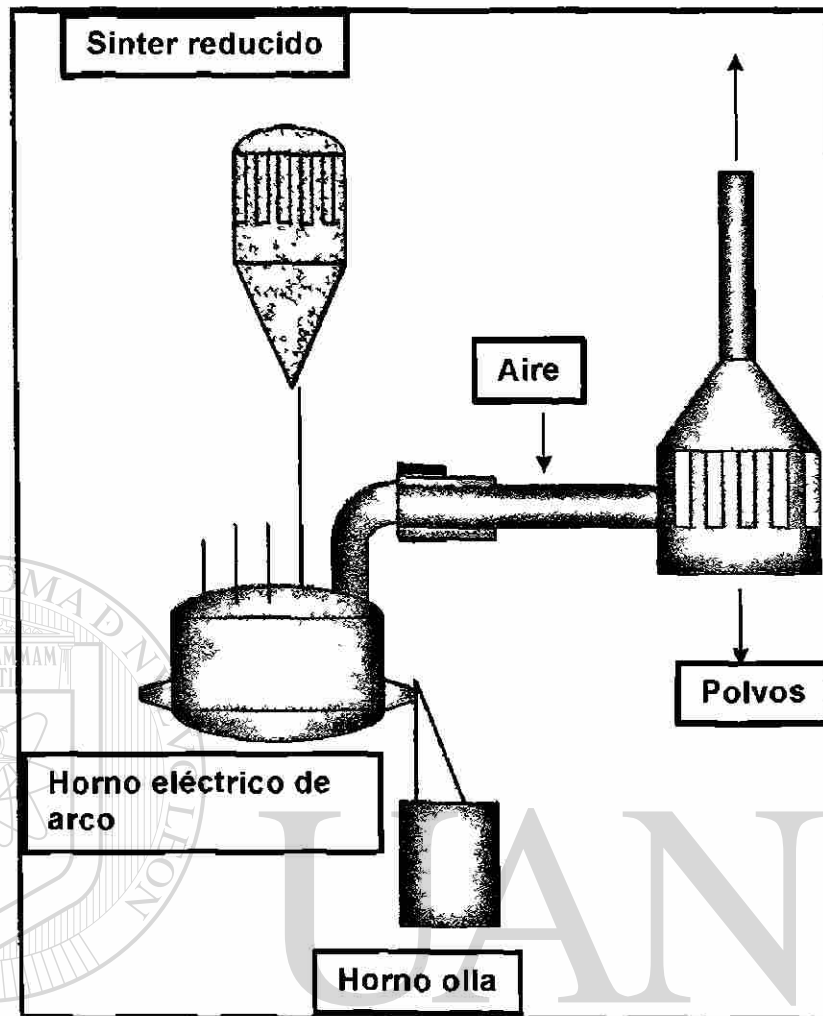


Figura 3.5 Esquema de proceso de aceración en horno eléctrico de arco

Los materiales que se alimentan al horno eléctrico de arco son: el sinter reducido, coque ó grafito como fuente de carbono, piedra caliza, la chatarra de acero, pelets de fierro, los cuales forman la carga metálica que va fundiendo hasta terminar con la refinación del acero.

El calor necesario para este proceso es suministrado a la carga en forma de radiación térmica proveniente de los arcos eléctricos formados entre los electrodos y la carga metálica, así como también el calor de resistencia eléctrica generado en la misma carga metálica.

Posteriormente el acero líquido se vacía en la olla y se continúa añadiendo los elementos de aleación, después se lleva a cabo el proceso de colada continua (Figura 3.6).

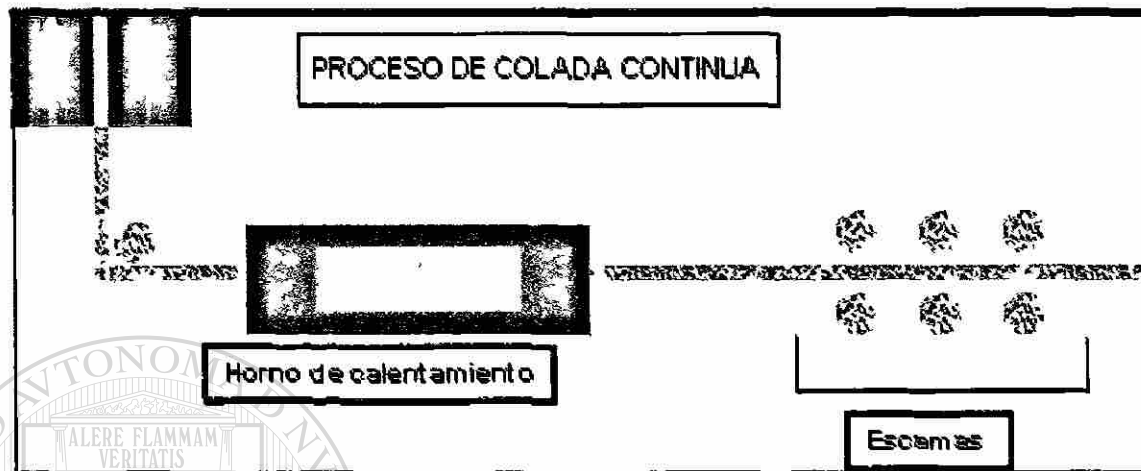
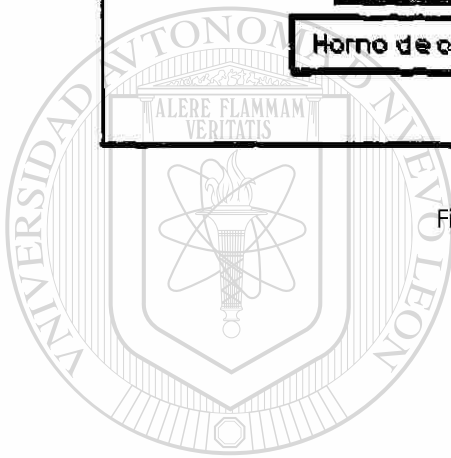


Figura 3.6 Proceso de colada continua



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPÍTULO 4

# CONDICIONES TERMODINÁMICAS PARA LA FORMACIÓN DE LAS DIOXINAS

A partir de las leyes de la termodinámica y de ciertas propiedades termodinámicas de los compuestos, puede calcularse la conversión máxima a la que puede llegar una reacción química.

Los cálculos termodinámicos resultan en valores máximos para la conversión de una reacción química, pues solo son correctos para condiciones de equilibrio, esto es, condiciones para las cuales no hay tendencia posterior de cambio con respecto al tiempo. De esto se deduce que la velocidad neta de una reacción química debe ser cero en el punto de equilibrio.

La predicción de la conversión de equilibrio requiere de los cambios de energía libre de los compuestos involucrados. En esta base se desarrollará este estudio, es decir a través de la minimización de la energía libre de Gibbs, considerando las leyes fundamentales de la termodinámica para deducir

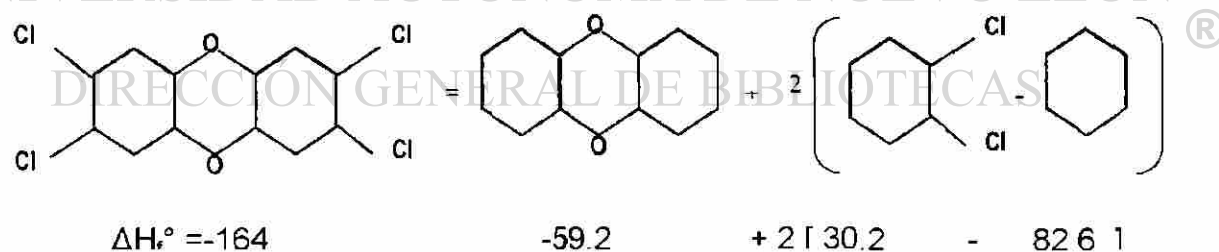
conclusiones basadas en las relaciones de energía que ligan las etapas iniciales y finales del proceso.

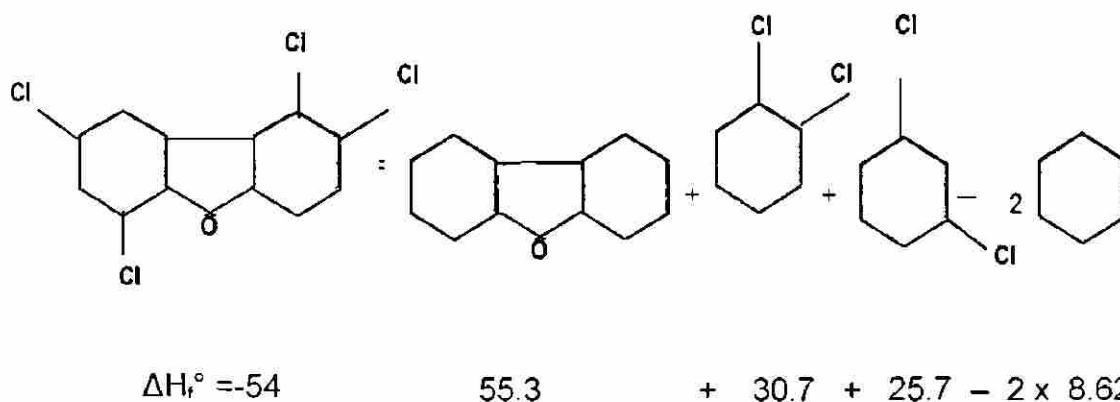
#### 4.1 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DIOXINAS (PCDD/Fs)

Para todas las dioxinas ya se ha estimado la entalpía de formación ( $\Delta H_f$ ) a temperatura y presión estándares, es decir, 298 °K y 1 atmósfera de presión, los cuales se obtuvieron por el método de diferencias por O.V. Dorofeeva<sup>[44]</sup>, en 1999. En dicha investigación se asume que la diferencia entre los PCDD/Fs y el dibenzo-p-dioxina (ó Dibenzofuran) es la misma diferencia que entre los benzenos clorados y el benceno, y que la cloración de cada anillo en los PCDD/Fs no tiene influencia en los otros anillos bencénicos.

Por ejemplo:

La derivación de la entalpía de formación del 2,3,7,8 TCDD y 1,2,6,8 TCDF (en kJ/mol), se muestra a continuación:





Los datos publicados de dicha investigación son los que se utilizarán en la simulación del presente trabajo y se muestran en el Anexo A.

La conversión de una sustancia de líquido a gas, así como de sólido a líquido, requiere de un incremento en la entalpía o contenido calorífico de la sustancia, el cual es llamado calor de vaporización de la sustancia<sup>[45]</sup>. Para las dioxinas se obtuvieron de información publicada por Berchtold en 1989<sup>[46]</sup>. Dicha información fue obtenida por el método de correlación de presión de vapor el cual previamente había sido desarrollado.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los procesos naturales o espontáneos pasan del estado ordenado al desordenado e incrementan su entropía<sup>[45]</sup>. Dicha propiedad termodinámica ya ha sido estimada para las dioxinas<sup>[44]</sup> por Dorofeeva, ver Anexo A.

Otra propiedad termodinámica es la capacidad calorífica, la cual, es una propiedad extensiva y depende de la estructura molecular y la fase en la que esta, la cual también ha sido reportada por Dorofeeva<sup>[44]</sup>, ver Anexo A.

## 4.2 EQUILIBRIO

Todos los cambios de la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas para alcanzar una condición de máxima estabilidad, esto es, el equilibrio. En este punto desaparece la propensión a otro cambio posterior y se dice que el sistema está estable. Conforme nos alejamos de la condición de estabilidad, la tendencia hacia el equilibrio, es tanto mayor en cuanto lo es la separación del sistema de dicho estado estable.

Un sistema en equilibrio<sup>[45]</sup> representa un balance de las fuerzas impulsoras y de oposición, es decir, una condición de reversibilidad. Además, no se obtiene ningún trabajo de un sistema en este estado. Siendo la entropía un máximo y la energía libre de Gibbs un mínimo en el estado de equilibrio.

### 4.2.1 IMPORTANCIA DEL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO EN REACCIONES QUÍMICAS EN LA INDUSTRIA

La rapidez de conversión de una reacción química, así como su conversión máxima posible (o de equilibrio), son de mayor importancia para su desarrollo comercial y ambas dependen de la temperatura, presión y composición de los reactivos.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Muchas reacciones industriales no llegan al equilibrio; en estas circunstancias, el diseño del reactor se basa en la rapidez de reacción. Sin embargo, las consideraciones sobre el equilibrio influyen en la elección de las condiciones de operación.

## 4.2.2 APLICACIÓN DE LOS CRITERIOS DE EQUILIBRIO A LAS REACCIONES QUÍMICAS

Como ya se había mencionado las condiciones de equilibrio se alcanzan cuando la energía libre de Gibbs alcanza un mínimo, es decir,  $(dG^t)_{T,P} = 0$ . Por lo tanto, si una mezcla de componentes químicos no está en equilibrio químico, cualquier reacción que ocurra será irreversible y, si el sistema se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes, la energía libre de Gibbs Total del sistema deberá disminuir, lo cual se muestra en la Figura 4.1 para una sola reacción química en un diagrama  $G^t$  en función de  $\varepsilon$  (coordenada de reacción). Como  $\varepsilon$  es la única variable que caracteriza el progreso de la reacción y por consiguiente la composición del sistema, la energía total de Gibbs a  $T$  y  $P$  constantes, se determina por  $\varepsilon$ . Las flechas marcadas en la Figura 4.1 indican la dirección de los cambios en  $(dG^t)_{T,P}$ , que son posibles considerando la reacción, teniendo la coordenada de reacción su valor de equilibrio,  $\varepsilon_e$ , en el mínimo de la curva y por consiguiente la composición de los sistemas en equilibrio químico.

El procedimiento para los estados de equilibrio del sistema donde tienen lugar dos o más reacciones químicas simultáneas consiste en escribir una expresión para la energía libre de Gibbs total del sistema y determinar la composición que minimiza  $G^t$  para  $T$  y  $P$  dadas, sujetas a las restricciones de material. Una vez que el equilibrio se ha alcanzado, no se presentan cambios posteriores.



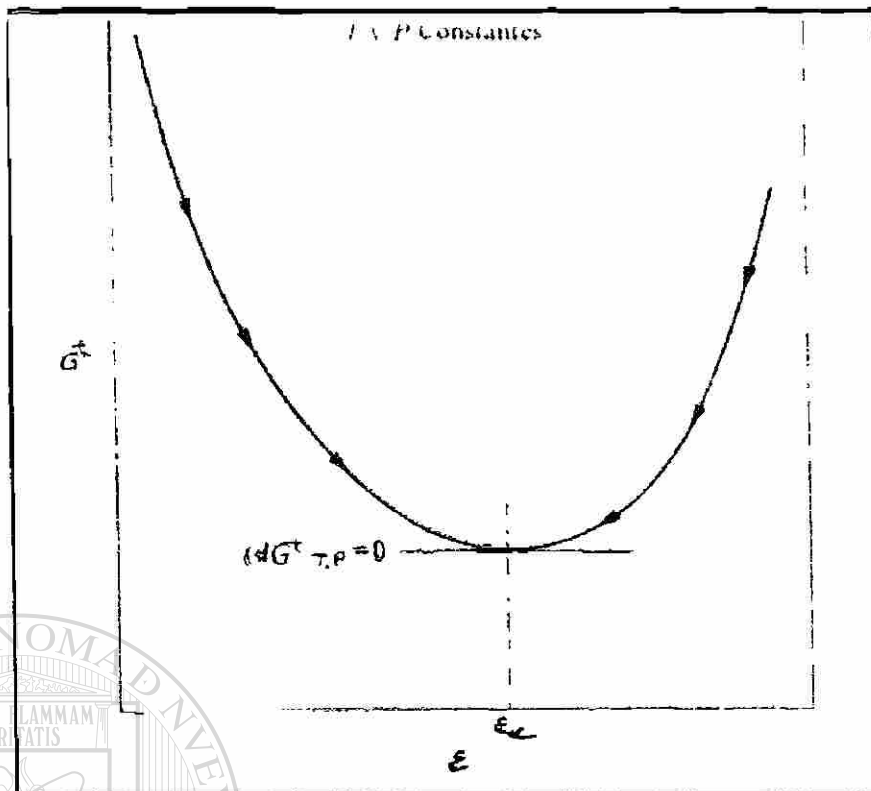


Figura 4.1 Energía total de Gibbs en relación con la coordenada de reacción.

### 4.3 CÁLCULOS CONSIDERADOS

Del cálculo de la constante de equilibrio para una reacción dada a cualquier temperatura  $T$ , [se obtiene a través de la ec. 4. 4, la cual se obtiene a partir de la ec.4.1 a ec.4.3] para lo cual se requiere el conocimiento de los datos de capacidad calorífica (Anexo A) y suficiente información para evaluar las constantes de integración,  $J$  e  $I$ . La constante  $J$  (ó  $J/R$ ) se encuentra aplicando la ec. 4.1, a una temperatura donde se conozca el valor del calor de reacción estandar ( $\Delta H$ ), generalmente a  $298.15^\circ\text{K}$ . De igual forma la constante  $I$  se encuentra aplicando la ecuaciones 4.4 ó 4.5 a una temperatura tal que la constante de equilibrio ( $K$ ) ó bien la energía libre de Gibbs estándar ( $G^\circ$ ) sea conocida, usualmente a  $298.15^\circ\text{K}$  (a través de la  $S^\circ$  se obtuvo la  $G^\circ$ , ver Anexo A).

$$\Delta H = J + \int \Delta C_p dT \quad (4.1)$$

donde J es una constante de integración, sustituyendo la ecuación de la capacidad calorífica ( $C_p$ ), (en el presente trabajo se utilizaron los valores del  $C_p$ , determinados para los PCDD/Fs por O. Dorofeeva<sup>44</sup>), se obtiene:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \frac{\Delta D}{T} \quad (4.2)$$

donde A, B, C, y D son constantes determinadas para cada compuesto para el cálculo de  $C_p$ ; sustituyendo esta en la ecuación en la que se muestra el efecto de la temperatura (T) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + I \quad (4.3)$$

$$\ln K = \frac{-J}{R} + (\Delta A) \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (4.4)$$

y sustituyendo,  $\Delta G = -RT \ln K$ , así como multiplicando la ec. 4.4 por  $-RT$ , se obtiene:

$$\Delta G = -J - RT \left( (\Delta A) \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right) \quad (4.5)$$

Ocasionalmente los flujos de los procesos contienen una sola sustancia y con frecuencia consisten en mezclas de líquidos o gases, por lo cual, para definir la composición de una mezcla de sustancias que incluye la especie A, se utilizan las siguientes cantidades:

Fracción masa:

$$x_i = \frac{\text{masa\_de\_A}}{\text{masa\_total}} \left( \frac{\text{kg\_de\_A}}{\text{kg\_totales}}, \frac{\text{g\_de\_A}}{\text{g\_totales}}, \frac{\text{Lb}_m\text{-de\_A}}{\text{Lb}_m\text{-totales}} \right) \quad (4.6)$$

Fracción mol:

$$y_A = \frac{\text{moles\_de\_A}}{\text{moles\_totales}} \left( \frac{\text{kmol\_de\_A}}{\text{kmoles\_totales}}, \frac{\text{mol\_de\_A}}{\text{moles\_totales}}, \frac{\text{Lb-mol\_de\_A}}{\text{Lb-mol\_totales}} \right) \quad (4.7)$$

### 4.3.1 CONSTANTES CRITICAS

El significado físico de las constantes críticas es el siguiente: si se aumenta la presión de un gas monocomponente a una temperatura relativamente baja, se alcanza un punto en el que el gas se empieza a condensar. Si el gas se lleva a una temperatura mayor y si se repite el proceso, se requiere una mayor presión para empezar la condensación; además las densidades de las fases gaseosas y líquidas son más parecidas a esta temperatura que a valor menor. Finalmente si se alcanza una temperatura  $T_c$  y una presión  $P_c$ , a las cuales las dos fases tienen exactamente la misma densidad (técnicamente en este punto existe solo una fase), si  $T$  es mayor que  $T_c$  no ocurre ningún cambio de fase, no importa cuanto aumente la presión.  $T_c$  se define como la temperatura crítica de la sustancia y  $P_c$  es la presión crítica; se dice que una sustancia a  $T = T_c$  y  $P = P_c$ ,

está en su estado crítico. Para determinar las constantes críticas,  $P_c$  y  $T_c$ , se utilizó el método de Lydersen<sup>47</sup>, según las relaciones:

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$T_c = T_b \left[ 0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \right]^{-1} \quad (4.8)$$

$$P_c = M \left( 0.34 + \sum \Delta_p \right)^2 \quad (4.9)$$

Las unidades empleadas son kelvins y atmósferas, siendo  $M$  el peso molecular. Las cantidades  $\Delta$  son evaluadas sumando las contribuciones por los grupos. Algunos valores de  $\Delta$ , tanto para la presión y temperatura crítica se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Incrementos  $\Delta$  para anillos<sup>(47)</sup>, para determinar  $T_c$  y presión  $P_c$ .

Grupo	$\Delta_T$	$\Delta_p$
$\begin{array}{c} -CH- \\   \end{array}$	0.012	0.192
$\begin{array}{c} =CH \\   \end{array}$	0.011	0.154
$\begin{array}{c} =C- \\   \end{array}$	0.011	0.154
$=C=$	0.011	0.154
$\begin{array}{c} \diagup \\ Cl \\ \diagdown \end{array}$	0.017	0.320
$-O-$	0.014	0.12

### 4.3.2 GASES REALES

A medida que la temperatura disminuye y la presión aumenta, la ley del gas ideal proporciona cada vez una descripción más deficiente del comportamiento del gas<sup>45</sup>, por lo tanto es necesario hacer una corrección para las desviaciones a partir del comportamiento ideal. Mediante un término  $Z$ , conocido como factor de compresibilidad en la ley de gas ideal, el cual tiene un valor de 1 para los gases ideales. Este término depende de la temperatura y presión del gas, además de qué tan cerca el gas está de su punto crítico. Para lo anterior es necesario determinar una constante llamada factor acéntrico,  $\omega$ , que refleja la complejidad geométrica (no-esfericidad de la molécula) y la polaridad de la molécula de gas, (éstas se muestran en el Anexo C para los PCDD/Fs).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 4.3.2.1 CÁLCULO DEL FACTOR ACÉNTRICO

En el método utilizado, primero se determinó la temperatura crítica y la presión. Además de considerarse la temperatura de evaporación (Anexo B) a una atmósfera de presión. Posteriormente se determinó el factor acéntrico( $\omega$ ), a través de la relación propuesta por Edmister<sup>(47)</sup>:

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (4.10)$$

donde  $P_c$  está en atmósferas y  $\theta \equiv \frac{T_b}{T_c}$ , siendo  $T_b$  la temperatura de evaporación (Anexo B) a una atmósfera de presión y  $T_c$  la temperatura crítica (determinada con ayuda del paquete ASPEN PLUS™).

#### 4.3.2.2 CÁLCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (Z)

Éste se llevó a cabo a través de la correlación propuesta por Pitzer<sup>47</sup>, ecuación 4.11, debido a que el sistema analizado está a presión baja (1 atmósfera).

$$Z = 1 + B \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r} \quad (4.11)$$

donde  $B$  y  $B^1$  son sólo función de la temperatura y se obtienen a través de:

$$B = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (4.12)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (4.13)$$

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS 4.3.3 COORDENADA DE REACCIÓN

Los cambios en el número de moles de los componentes presentes ( $n_i$ ) están en proporción directa con los números estequiométricos ( $\nu_i$ ) es decir:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots = d\varepsilon \quad (4.14)$$

donde  $dn_i$  es el cambio diferencial del número de moles.

Por lo cual tenemos:

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.15)$$

donde  $\varepsilon$  es la coordenada de reacción, la cual caracteriza la extensión o avance a que llega una reacción y debe ser cero para el estado inicial de un sistema, antes de la reacción. Entonces, la integración de la ecuación anterior desde su estado inicial sin reacción, donde  $\varepsilon = 0$  y  $n = n_0$ , hasta un estado alcanzado tras un avance arbitrario de la reacción, se escribe:

$$\int_{n_0}^n dn_i = v_i \int d\varepsilon \quad (4.16)$$

$$\text{ó } n_i - n_{i,0} = v_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.17)$$

siendo la sumatoria sobre todos los componentes la siguiente:

$$n = \sum n_i + \varepsilon \sum v_i \quad (4.18)$$

por lo tanto la fracción molar ( $y_i$ ) de los componentes presentes se relaciona con  $\varepsilon$  por medio de la siguiente ecuación:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i,0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon} \quad (4.19)$$

Cuando dos o más reacciones independientes tienen lugar simultáneamente (como en el presente trabajo), a cada reacción por separado se asocia una coordenada de reacción ( $\varepsilon_j$ ), donde el subíndice  $j$  es el índice de la reacción.

Teniendo ahora la fracción molar como:

$$y_i = \frac{n_{i,0} + \sum v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum v_j \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.20)$$

#### 4.3.4 MULTIPLICADORES INDETERMINADOS DE LAGRANGE

Se basa en el hecho de que en el equilibrio, la energía total de Gibbs para el sistema tiene un valor mínimo

La energía libre de Gibbs total para un sistema de una sola fase esta dada por:

$$(G')_{T,P} = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (4.21)$$

donde  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$ .

El problema consiste en encontrar el conjunto de los  $n_i$  que minimicen  $G'$  para la temperatura y presión especificadas, sujeto a las restricciones impuestas por el balance de materia. La solución estándar de este tipo de problemas se basa en el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange<sup>[49]</sup>. El procedimiento para reacciones en fase gaseosa se describe como sigue:

1. El primer paso es formular las ecuaciones de restricción; es decir, los balances de materia, aún cuando los componentes moleculares en reacción no se conserven en un sistema cerrado, el número total de átomos de cada elemento es constante. Si el subíndice  $k$  identifica un elemento atómico particular, entonces  $A_k$  define el número total de masas atómicas del  $k$ -ésimo elemento del sistema, determinado a partir de la constitución inicial del sistema (C, Cl, H, O). Además si  $a_{ik}$  es el número de átomos del elemento  $k$  presentes en cada molecula del componente químico  $i$ , el balance de materia de cada elemento  $k$  se escribe:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (4.22)$$

2. Enseguida se introducen los multiplicadores de Lagrange,  $\lambda_k$ , uno por cada elemento, multiplicando el balance de cada elemento por su  $\lambda_k$ :

$$\lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (4.23)$$

sumando estas ecuaciones para todas las  $k$ , se tiene



Si  $G_i^\circ$  se hace arbitrariamente igual a cero para todos los elementos en su estado estándar, entonces el cambio en la energía estándar de formación de Gibbs para los componentes  $i$  en los compuestos es  $G_i^\circ = \Delta G_{f,i}$ . Además, la fugacidad se elimina en favor del coeficiente de fugacidad mediante:  $\hat{f} = y_i \hat{\phi}_i P$ . Con esto la ecuación para  $\mu_i$  queda:

$$\mu_i = G_{f,i}^\circ + RT \ln \left( \frac{y_i}{\hat{\phi}_i P} \right) \quad (4.30)$$

y combinada con la ecuación 4.27 queda:

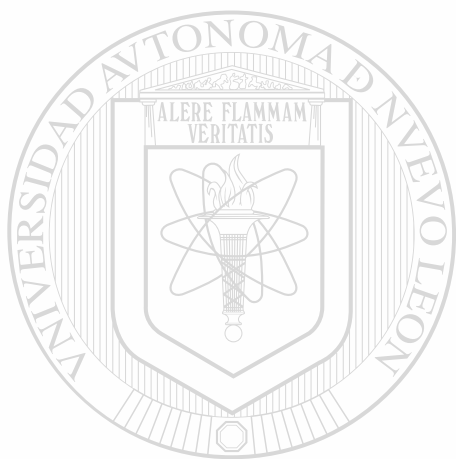
$$G_{f,i}^\circ + RT \ln \left( \frac{y_i}{\hat{\phi}_i P} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.31)$$

Si el componente  $i$  es un elemento,  $\Delta G_{f,i}$  es cero, con esto se tienen  $N$  ecuaciones de equilibrio (Ec. 4.31), para cada componente y  $w$  ecuaciones de balance de materia (Ec.4.22), para cada elemento; habiendo en total  $N + w$  ecuaciones. Las incógnitas en estas ecuaciones son las  $n_i$  (recordando que  $y_i = n_i / \sum n_i$ ) de las cuales existen  $N$  y las  $\lambda_k$ , de las que hay  $w$ , en total  $N + w$  incógnitas. Por lo tanto, el número de ecuaciones es suficiente para determinar todas las incógnitas.

Además para los gases reales, cada  $\hat{\phi}_i$  es función de  $y_i$ , por lo cual para determinar las cantidades hay que utilizar un proceso iterativo, para lo cual se inicia el cálculo igualando cada  $\hat{\phi}_i$  a la unidad. La solución de las ecuaciones proporciona un conjunto preliminar de  $y_i$ , que con frecuencia resulta adecuado para bajas presiones o temperaturas elevadas. Si eso no es satisfactorio, se emplea una ecuación de estado junto con los valores de  $y_i$

calculados, obteniéndose un nuevo conjunto más correcto de  $\phi_i$ , para emplearse en la ec.4.31).

A continuación se determina un nuevo conjunto de  $y_i$ . El proceso se repite hasta que las iteraciones sucesivas no produzcan un cambio significativo en  $y_i$ . En el proceso que se acaba de describir, la clave es determinar cual de las reacciones químicas que se manejan nunca entra directamente en alguna de las ecuaciones. Los cálculos anteriores se llevaron a cabo por el paquete ASPEN PLUS™.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



#### 4.4 AIRE TEÓRICO Y AIRE EN EXCESO

Las reacciones de combustión se llevan a cabo invariablemente con mas aire del que se necesita, para suministrar oxígeno en proporción estequiométrica al combustible. Los siguientes términos se utilizan comúnmente para describir las proporciones de combustible y aire que se alimentan al reactor.

*Oxígeno teórico.* Son los moles o la velocidad de flujo molar de  $O_2$  que se necesitan para efectuar la combustión completa del combustible en el reactor, suponiendo que todo el carbono del combustible se oxida para formar  $CO_2$  y todo el hidrógeno se oxida para formar agua.

*Aire teórico:* es la cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico.

*Aire en exceso:* Es la cantidad en exceso de aire que se alimenta el reactor con respecto al aire teórico.

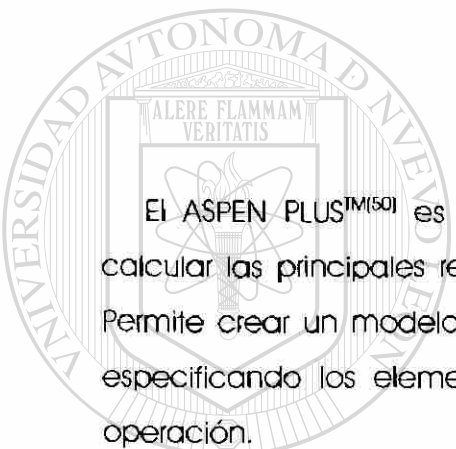
$$\text{Porcentaje}_{\text{aire}_{\text{exceso}}} = \frac{(\text{moles}_{\text{aire}})_{\text{alimentado}} - (\text{moles}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}}{(\text{moles}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}} \times 100\% \quad (4.32)$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# CAPÍTULO 5

## ASPEN PLUS™



El ASPEN PLUS™<sup>(50)</sup> es un programa computacional comercial que permite calcular las principales reacciones que pueden suscitarse en un sistema dado. Permite crear un modelo del proceso empezando con el diagrama de flujo, especificando los elementos y/o compuestos químicos y las condiciones de operación.

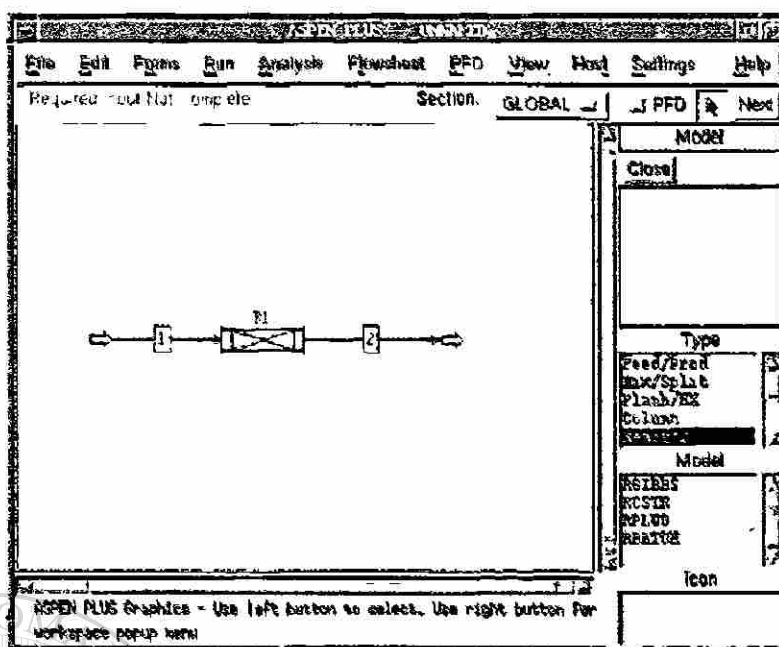
---

En el proceso de simulación el ASPEN PLUS™ efectúa todos los cálculos necesarios y predice los productos formados.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 5.1 DIAGRAMA DE FLUJO

Muestra los elementos o componentes que entran al sistema. Se puede tener una o más entradas a la primera unidad de operación del sistema (ejemplo: un intercambiador de calor, compresor, reactor, etc.), dependiendo de los componentes que son introducidos y continúa ilustrando todas las unidades operativas intermedias y su interconexión.



5.1 Ejemplo de diagrama de flujo en ASPEN PLUS™, las flechas representan los componentes alimentados [1] y los productos [2], respectivamente, R1 es un reactor tipo tapón.

## 5.2 COMPONENTES QUÍMICOS

Se deben especificar todos los componentes químicos del sistema desde los reactantes, productos y su estructura molecular.

### 5.2.1 REACTANTES

Se deben especificar los componentes de la materia prima que se utiliza en el proceso real y sus concentraciones.

### 5.2.2 PRODUCTOS

Aquí se ingresa la lista de productos esperados en el equilibrio, y se designa en que fase o combinación de fases pueden estar. Si esta lista no es ingresada y no se especifican las fases, la lista de productos considera todos los compuestos en la simulación. En dicha lista de productos, se necesita ingresar la energía libre

de Gibbs de formación, entalpía de formación y la capacidad calorífica de dicho producto. Se puede especificar la lista de productos posibles y el flujo.

### 5.2.3 ESTRUCTURAS MOLECULARES

Hay dos formas de ingresar las estructuras de las moléculas al ASPEN PLUS™, una de ellas requiere que se especifique los grupos funcionales (método específico de grupos funcionales) de que consta la molécula o se especifique la estructura molecular, es decir describiendo la conectividad de cada átomo en el compuesto.

En el caso de describir la conectividad de cada átomo en el compuesto ASPEN PLUS™ automáticamente genera los grupos funcionales requeridos. En el caso del método específico de grupos funcionales, se especifican los grupos funcionales y el número de veces que esta cada grupo en el compuesto.

### 5.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Todas las unidades de operación en el modelo del proceso son manejadas bajo condiciones de operación particulares (ejemplo: temperatura, presión), las cuales deben medirse en el proceso real.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Posteriormente se efectúa la corrida de simulación y se obtienen los resultados, ver Figura 5.2.

Display	GEN_E	From	To	Phas	VAPOR	VAPOR
Temperature K		1100.0			1100.0	
Pressure ATM		6.00			6.00	
Vapor Frac		1.000			1.000	
Mole Flow	KGOL/HR	693.996			1218.630	
Base Flow	KG/HR	20868.219			20868.219	
Volume Flow	L/MIN	174442.141			306144.344	
Enthalpy	KAJ/HR	-4.465			66.973	
Mole Flow	KGOL/HR					
ETHA		693.996			169.362	
E1					524.634	
ETHY					524.634	

Figura 5.2 Ejemplo de una corrida de otro proceso en el cual se alimenta etano y se produce etileno e hidrógeno.

## 5.4 RGIBBS

Es un modelo de reactor que puede calcular:

- I. El equilibrio químico en una sola fase (vapor o líquido)
- II. La fase de equilibrio (vapor o líquido) sin las reacciones químicas.
- III. Fases o equilibrio químico con fases sólidas.
- IV. Equilibrio químico y fases simultáneamente.
- V. Calcula el equilibrio por minimización de la energía libre de Gibbs con separación de fases.
- VI. No es necesario especificar la reacción estequiométricamente.
- VII. También se puede utilizar cuando el sistema no reacciona completamente hasta el equilibrio.
- VIII. Restringir el equilibrio y especificar la extensión de la reacción, la temperatura aproximada al equilibrio, la cantidad o la fracción de un componente que no reacciona.
- IX. Puede calcular el equilibrio químico entre componentes sólidos y las fases fluidas. El modelo detecta si el sólido está presente en el equilibrio, y si es así,



calcula la cantidad. Cada componente sólido es tratado como una fase sólida pura.

- X. Se puede restringir el equilibrio ingresando ya sea, el flujo de un componente en la alimentación que no reacciona o la fracción de componente alimentado que no reacciona.

## 5.5 OTRAS FUNCIONES DEL ASPEN PLUS™

Además ASPEN PLUS™<sup>(50)</sup>, puede calcular muchos otros parámetros requeridos, incluyendo todos los componentes puros.


- I. Estimación de propiedades.
- II. Propiedades de los datos: esto nos permite ingresar los datos experimentales que dependen de la temperatura, tales como la presión o el coeficiente infinito de actividad de dilución.
- III. Comparar propiedades estimadas: esta opción nos permite generar un reporte en el cual se comparan los valores estimados con los datos experimentales.
- IV. Resultados de las propiedades estimadas: en esta opción se examinan los resultados estimados.

Antes de estimar los parámetros y propiedades, se deben ingresar las temperaturas de evaporación y fusión, entalpía de formación y evaporación, capacidad calorífica (ecuación y coeficientes o en su caso los valores a diferentes temperaturas) y el peso molecular de los componentes, algunos datos anteriormente mencionados pueden ser estimados por ASPEN PLUS™, sin embargo es recomendado que se introduzcan los valores.

Además se pueden ingresar todos los datos experimentales que estén disponibles para minimizar la propagación de errores.

## CAPÍTULO 6

# EXPERIMENTACIÓN



En procesos comunes de sinterización en la producción de acero, se han realizado algunos estudios termodinámicos a cerca de la formación de dioxinas<sup>29, 34, 36]</sup>. Sin embargo, las propiedades termodinámicas utilizadas<sup>[37, 38]</sup> no han sido adecuadas, según se ha determinado en estudios más recientes<sup>[32]</sup>. En este trabajo se utilizaron las propiedades termodinámicas obtenidas por el método de diferencias (entalpía de formación) utilizado por O.V.Dorofeeva<sup>[44]</sup> a una tecnología nueva.

Los estudios que se han realizado han sido en camas de sinter móviles y no fijas como en el caso del presente estudio. El proceso HY-RECOVERY, es un proceso nuevo, recientemente patentado<sup>[43]</sup>, y contiene los elementos (C, Cl, O H) para la formación de las dioxinas. Por lo cual se buscará la simulación para determinar si se cumplen las condiciones termodinámicas para la formación de las dioxinas en el proceso de sinterización, utilizando el paquete termodinámico ASPEN PLUS™.

Para obtener datos del proceso se tomaron muestras de la materia alimentada al reactor de sinterizado, para analizar la composición de los

materiales, además del cloro, carbono y precursores de dioxinas tales como bencenos, clorobencenos, fenoles y clorofenoles. Lo anterior con el objetivo de alimentar la información sobre los compuestos que existen en la materia prima y minimizar el error en la etapa de la simulación a través de RGIBBS (minimización de la energía libre de Gibbs).

Posteriormente se alimentaron las propiedades termodinámicas obtenidas por medio del método de diferencias<sup>(44)</sup> para posteriormente, realizar las simulaciones con ayuda del paquete ASPEN PLUS<sup>TM</sup> y el análisis de resultados.

## 6.1 PROCEDIMIENTO PARA HACER EL MUESTREO DE MATERIA PRIMA

El muestreo se realizó considerando los Métodos Estándar Internacional ISO 3081 y 3082 Segunda Edición, lo anterior para la escama de molino, micropellets, finos de sinter y cal. Además, para el coque se utilizó el Método Estándar ASTM D-346-78, Método estándar de colección y preparación de muestras de coque para análisis de laboratorio. Posteriormente, se tomaron las muestras que serían analizadas por cromatografía de gases con detector de masas.

---

## 6.2 PRUEBAS REALIZADAS EN PLANTA PILOTO

El objetivo de las pruebas en planta piloto, además de analizar los materiales, es obtener los perfiles de temperatura que se presentan en diversas partes del reactor de sinterizado al llevarse a cabo el proceso.

Primeramente se realizó la toma de muestras de los materiales antes de ser mezclados, ver Figura 6.1, tales como el polvo de horno eléctrico de arco, finos de coque, etc. Lo anterior con el fin de determinar la influencia de los diferentes materiales.

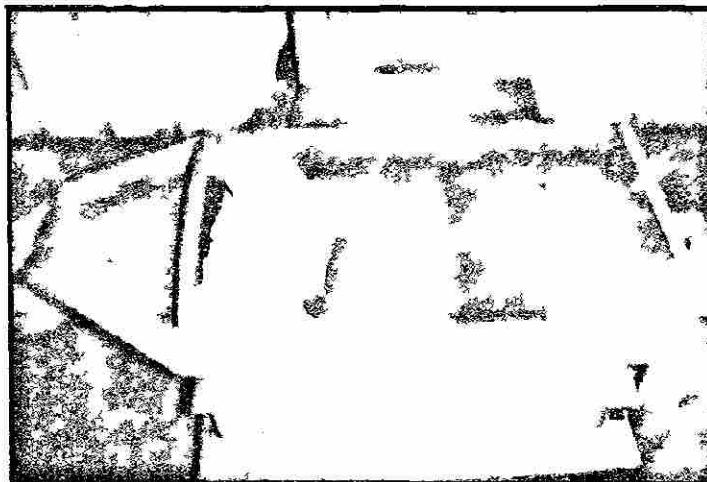


Figura 6.1 Materia prima alimentada (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

Posteriormente se analizaron las materias primas por cromatografía de gases con detector de masas, Figura 6.2.

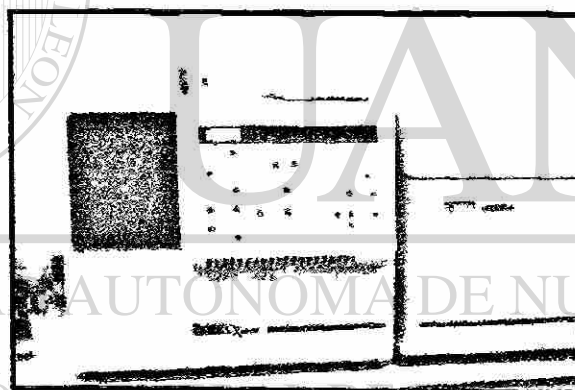


Figura 6.2 Cromatografo modelo Varian Saturn 3400 cx, con detector de masas, el cual tiene una resolución de 5 partes por millón (ppm).

La siguiente etapa fue la elaboración de la mezcla. Esto se llevó a cabo utilizando un mezclador tipo chileno por un periodo de aproximadamente 10 minutos, ver Figura 6.3.



Figura 6.3. Mezclador (con permiso de HYLSA, S.A. de C.V.)

Una vez obtenida la mezcla homogénea, se procede al proceso de sinterización en un reactor construido para este efecto en los Laboratorios experimentales de la empresa HYLSA, S.A. de C.V. División Tecnología. El reactor es una escala a nivel planta piloto de lo que es el reactor a nivel planta productiva. Este reactor está en vías de ser patentado. Una fotografía de este reactor aparece en la Figura 6.4.



Figura 6.4 Reactor utilizado para la sinterización de las mezclas. (con permiso de HYLSA, S.A. de C.V.)

La preparación de la carga se inicia con una cama de sinter anteriormente producido, tal y como vemos en la Figura 6.5, esto con el fin de proteger las barras de acero al carbono del reactor, Figura 6.6.



Figura 6.5 Alimentación de la cama de sinterizado para protección de las barras de acero al carbono del reactor (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

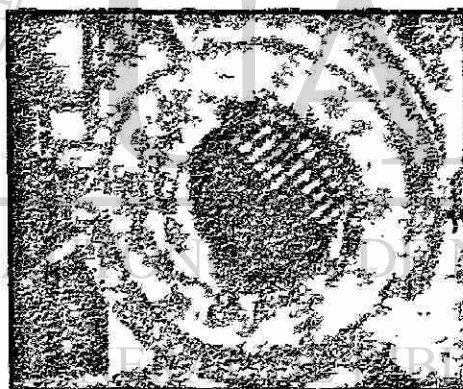


Figura 6.6 Reactor de sinterizado. Al fondo se aprecian las barras de soporte de la cama (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

Posteriormente se alimenta la mezcla que contiene mineral, escama de molino, finos de sinter, cal viva, coque fino y agua, siendo llenado 40 cm de altura del recipiente, tal como se muestra en la Figura 6.7.



Figura 6.7 Alimentación de la mezcla conteniendo mineral, escama de molino, finos de sinter, cal viva, coque fino y agua. (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

Posteriormente se alimenta coque formando una capa de 2 cm de altura, tal como se muestra en la Figura 6.8.



Figura 6.8 Alimentación de la capa de coque (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

Finalmente, la carga dentro del reactor queda formada por capas tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 6.9.

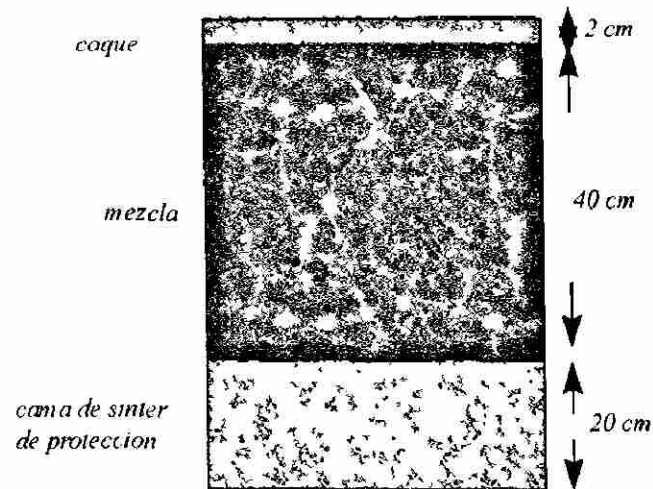


Figura 6.9 Esquema de cama de sinterizado.

Posteriormente se coloca el reactor sobre la caja de viento y se colocan los termopares necesarios, Figura 6.10. Posteriormente se posiciona el quemador y se aplica gas natural y aire, Figura 6.11, y se empieza a elevar la temperatura al irse quemando el coque colocado en la parte superior. El quemador se deja encendido hasta que el termopar No.1 indica una temperatura de 950°C, después se quita y se enciende el compresor, Figura 6.12, el cual succiona los gases calientes haciendo que estos pasen a través de la mezcla y la cama de sinter anteriormente producido, lo cual ocasiona que estas capas se precalienten.

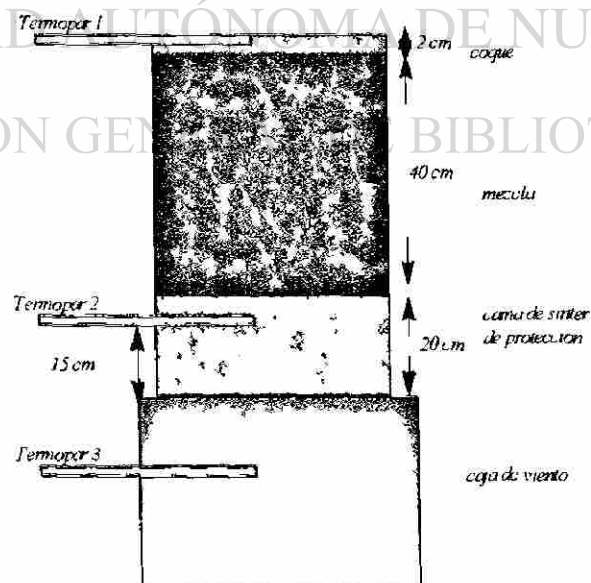


Figura 6.10 Esquema de colocación de los termopares.





Figura 6.11 Inicio de quema y termopar No.1. (con permiso de HYLSA.S.A. de C.V.)

Se mide la temperatura utilizando un equipo interactivo desarrollado en la FIME con termopares tipo K, a lo largo del proceso, Figura 6.12.

Terminado el proceso, se deja que el producto sinterizado se enfríe dentro del reactor hasta los 200°C, posteriormente se extrae, Figura 6.13. Después se coloca en un recipiente, tal como se muestra en la Figura 6.14. De dicho sinter producido también se tomaron muestras para su posterior análisis. Estas pruebas se llevaron a cabo tres veces, esto con el fin de tomar los perfiles de temperaturas.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



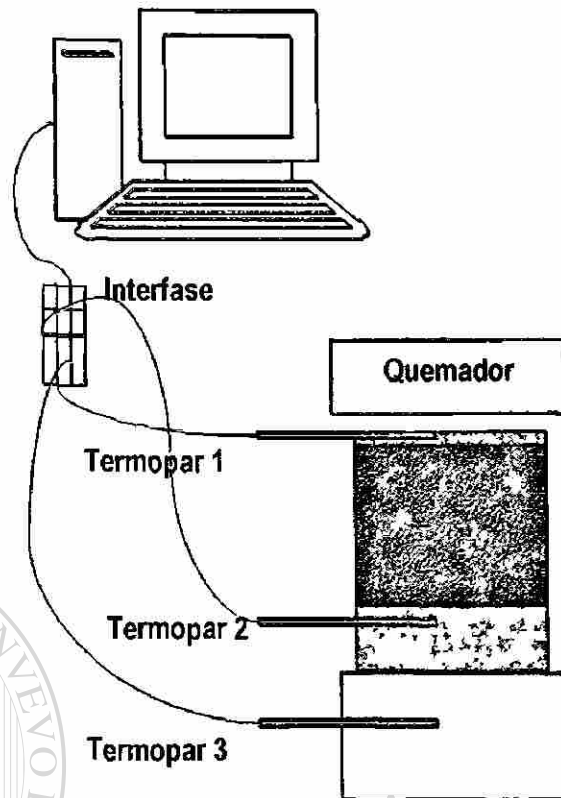


Figura 6.12 Diagrama de equipo utilizado en planta piloto, para la realización de las pruebas, para la obtención de perfiles de temperatura. (con permiso de HYLSA, S.A. de C.V.)

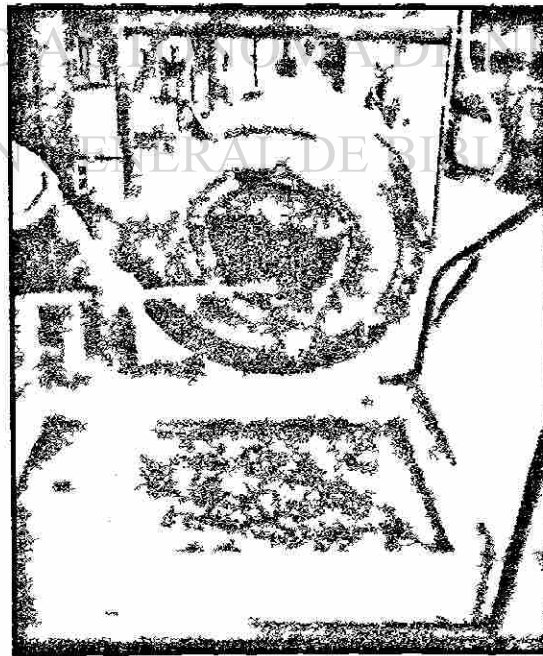
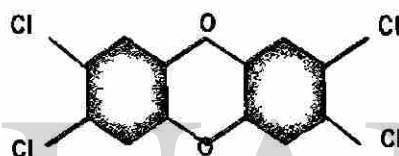


Figura 6.13 Extracción de sinter producido (con permiso de HYLSA, S.A. de C.V.)

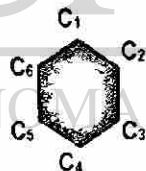
2,3,7,8 TCDD, 1,2,3,7,8 PCDD, 1,2,3,4,7,8 HxCDD, 1,2,3,6,7,8 HxCDD,  
 1,2,3,7,8,9 HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, 1-46-9 OCDD, 2,3,7,8 TCDF,  
 1,2,3,7,8 PCDF, 2,3,4,7,8 PCDF, 1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDF,  
 1,2,3,7,8,9 HxCDF, 2,3,4,6,7,8 HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9  
 HpCDF, 1-46-9 OCDF

### 6.3.2 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS DE DIOXINAS (PCDD/Fs) EN ASPEN PLUS™

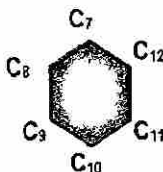
Para dar de alta las estructuras de las dioxinas se describió la conectividad de cada átomo en el compuesto y posteriormente ASPEN PLUS™, genera automáticamente los grupos funcionales requeridos. Por ejemplo: 2,3,7,8 TCDD



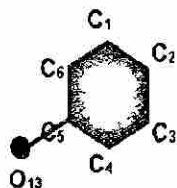
Primeramente se declaró la conectividad de los átomos de carbono en los anillos bencénicos y el tipo de enlace, en este caso doble: C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>,



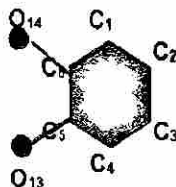
y de C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub> también enlace doble;



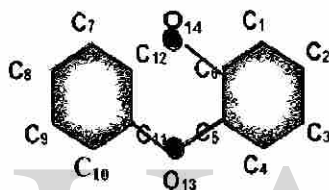
Posteriormente se declaró la unión entre los carbonos y el oxígeno, es decir, un enlace simple del C<sub>5</sub> al O<sub>13</sub>:



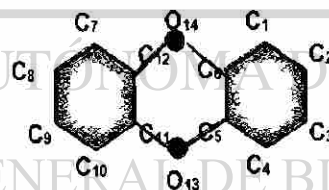
Y del C<sub>6</sub> al O<sub>14</sub>:



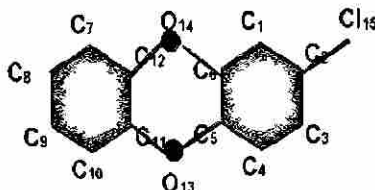
Además de la conectividad de esos átomos de oxígeno y el otro anillo bencénico, es decir, la unión a través de un enlace simple del O<sub>13</sub> y el C<sub>11</sub>:



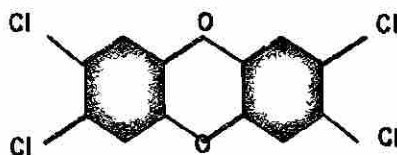
Y del O<sub>14</sub> y el carbono 12 (C<sub>12</sub>):



La conectividad entre los átomos de carbono y cloro, es decir, un enlace simple entre el C<sub>2</sub> y el Cl<sub>15</sub>:



Así mismo se declaró el enlace simple de los demás átomos de cloro y los átomos de carbono que conforman los anillos bencénicos, es decir,  $C_3$  enlace simple con  $Cl_{16}$ ; del  $C_9$  y  $Cl_{17}$ ; además del enlace simple del  $C_8$  y el  $Cl_{18}$ ; definiendo así completamente la estructura del 2,3,7,8 TCDD. De manera similar se realizó para los demás PCDD/Fs analizados en el presente trabajo.



### 6.3.3 INFORMACIÓN CALCULADA CON AYUDA DE ASPEN PLUS™ PARA GASES REALES

Posteriormente se calcularon los demás datos necesarios tales como el factor acéntrico, la temperatura y presión crítica, el factor de compresibilidad, a través de los métodos mencionados en el Capítulo 4 con ayuda de ASPEN PLUS™. Los valores obtenidos se muestran en el Anexo C.

Se alimentó al ASPEN PLUS™, la entalpía de formación, la entropía, y la capacidad calorífica a diferentes temperaturas obtenidos por Dorofeeva<sup>[44]</sup>, ver Anexo A, el peso molecular, la entalpía de evaporación, la temperatura de evaporación y de fusión<sup>[46]</sup>, ver Anexo B.

### 6.3.4 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

Después se creó el diagrama de flujo del proceso en ASPEN PLUS™ que se está analizando, siendo este el que se muestra en la Figura 6.15, donde, B4 es un mezclador en el cual se introduce agua y aire seco con el fin de saturar el aire, el cual entra en el sistema al encender el compresor. El bloque ABANICO es utilizado para especificar el flujo de aire saturado que entra en el reactor de sinterización. CL2 GAS es utilizado para especificar la cantidad en kmol que se tiene en el sistema (a 70°C y 1 atmósfera de presión). COQUE para determinar la cantidad en kmol de carbono e hidrógeno en el sistema (a 70°C y 1 atmósfera de presión).

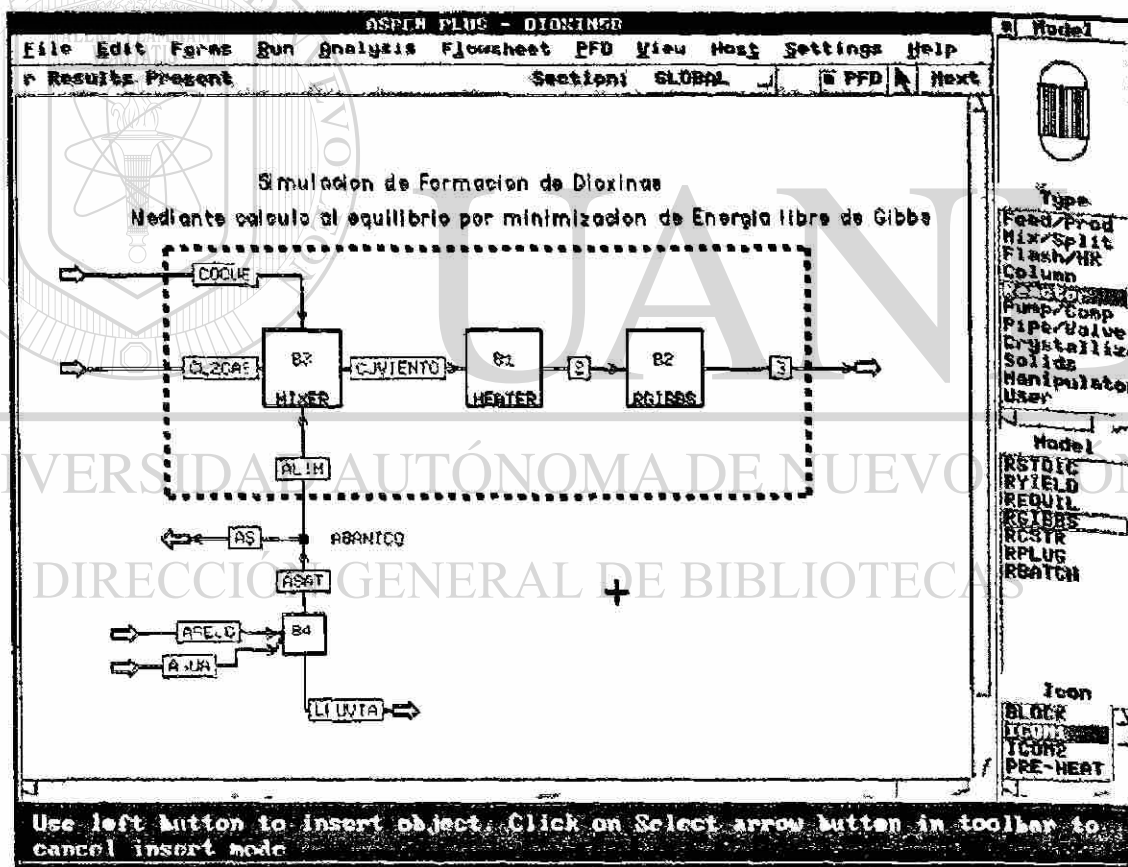


Figura 6.15. Diagrama de flujo del reactor de sinterización, para la simulación de formación de PCDD/Fs por medio del método de minimización de la energía libre de Gibbs.

El bloque B1 HEATER es utilizado para calentar el sistema hasta una temperatura de 250 °C y el bloque B2 RIGBBS es utilizado para llevar al equilibrio la simulación de formación de dioxinas utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs a varias temperaturas. El bloque B3 mixer es el mezclador de lo alimentado en el sistema (C, Cl, O, H). Posteriormente se realizó un análisis de sensibilidad obteniéndose la gráfica mostrada en la Figura 6.16, para el 2,3,7,8 TCDD para diferentes flujos de aire saturado.

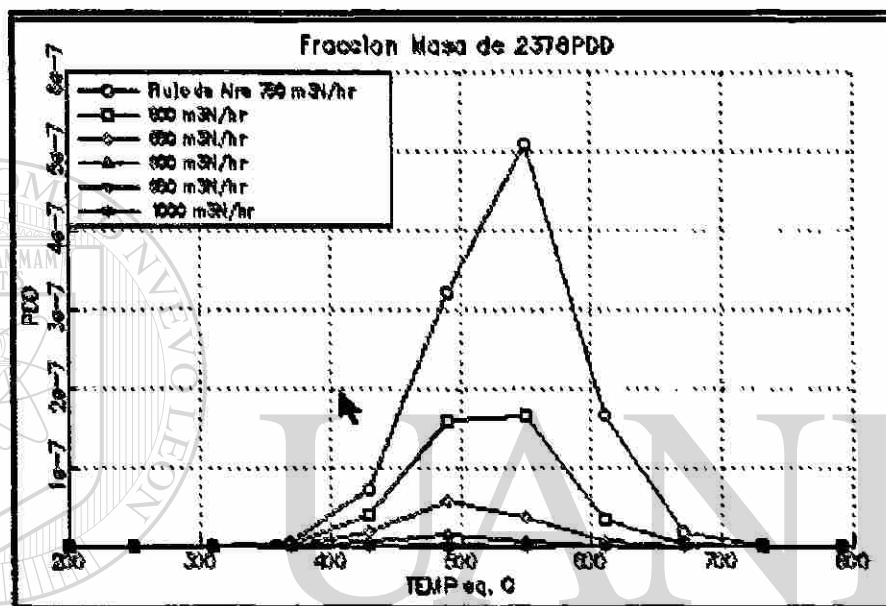


Figura 6.16 Resultado de la simulación en ASPEN PLUS™ de la formación del 2,3,7,8 TCDD a diferentes flujos de aire saturado (600, 650, 800, 850 y 1000 Nm<sup>3</sup>/hr. de aire saturado).

Pero en ASPEN PLUS™ se tiene un límite de 1 e-8 en la escala de las gráficas por lo cual se optó en hacer las mismas en el paquete Excel, el cual es más óptimo para manejar escalas menores.

#### 6.4 OBTENCIÓN DE LA CANTIDAD EN KMOL DE LOS ELEMENTOS DEL SISTEMA ANALIZADO (C, H, O, Cl), DE LA CANTIDAD DE MATERIA UTILIZADA EN EL PROCESO A ESCALA INDUSTRIAL

Primeramente se consideró la información proporcionada por el Laboratorio químico de la empresa a cerca de los porcentajes en peso de los compuestos que normalmente se analizan en planta, además del aceite quemado (el cual se

considera como 1% del peso de la escama de molino), porcentaje en peso del cloro, humedad, e información ya establecida acerca de los porcentajes en peso de los elementos que componen el agua, y el aire, Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Porcentaje en peso de los diferentes compuestos analizados.

%PESO	Pre- mezcla	Escama	Finos de sinter -1/4"	Coque	Cal	Aceite quemado	Sinter cama	Agua	Aire
C	1.980	0.100	1.070	87.270	2.800	84.600	0.020		
S	0.600	0.040	0.191	0.929	0.001	0.635	0.045		
cenizas				8.360					
Humedad (H <sub>2</sub> O)				0.500					
Cl	2.380	0.018	0.340				0.054		
H						13.600		11.111	
FeO	2.910	59.810	20.780				9.660		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.500	38.540	51.030		0.140		62.960		
SiO <sub>2</sub>	3.250	0.230	2.750	2.930	0.830		1.780		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.900		1.050	1.690	0.150		0.550		
MgO	3.250	0.025	2.100	0.120	1.624		1.600		
MnO	2.850	1.040	1.870				1.810		
CaO	4.830		5.350	1.025	69.590		5.480		
NiO		0.018	0.066				0.800		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.227	0.091	0.140				0.159		
PbO	2.510		0.430				0.387		
CuO	0.243	0.134	0.150				0.179		
Na <sub>2</sub> O	2.950	0.055	0.367				0.300		
K <sub>2</sub> O	1.000		0.019				0.040		
ZnO	36.940	0.153	15.400						
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.010						
TiO <sub>2</sub>			0.060						
CdO	0.058						0.002		
P	0.004	0.102					0.004		
PxC					28.630				
N						0.052			76.800
O						1.013		88.889	
O <sub>2</sub>									23.200

Para el caso del aceite quemado se tomaron tres muestras y se analizaron, los elementos C, S, H, N y O, Tabla 6.2.



Tabla 6.2. Porcentajes en peso de los elementos detectados en las muestras de aceite quemado.

ACEITE QUEMADO				
%PESO	1	2	3	PROM.
C	84.500	84.600	84.700	84.600
S	0.646	0.640	0.618	0.635
H	13.400	13.700	13.700	13.600
N	0.055	0.051	0.050	0.052
O	1.290	0.910	0.840	1.013

Como ya se había mencionado, solamente se considerara el sistema C, Cl, H, O, por lo cual los demás compuestos (Ejemplo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc.) se consideran en este trabajo como materia inerte en la simulación de la formación de PCDD/Fs.

Ya con la información disponible, se procedió a multiplicar la cantidad de materia prima (kg) utilizada en el proceso a escala industrial (ver Tabla 6.3) por cada uno de los elementos que se detectaron (C, Cl, O, H), esto con el fin de determinar la cantidad en kg de ese elemento presente en la materia utilizada en el proceso, además de considerarse, el sinter utilizado (400 kg) como cama para protección de las barras de acero al carbono del reactor de sinterización, ver Tabla 6.4.

Tabla 6.3. Material utilizado en la corrida normal del proceso a escala industrial

MEZCLA A UTILIZAR POR QUEMA (kg)		
MATERIAL	PESO (kg)	%
Premezcla	942.900	27.104
Escama de molino	1,255.23	36.082
Finos de sinter	987.45	28.384
Cal viva -1/8	111.30	3.199
Finos de coque -1/8	91.08	2.618
Agua	90.90	2.613
Total	3,478.85	100.000

Tabla 6.4. Cálculo de masa (kg) de los elementos a considerar (C, Cl, H, O) de la materia utilizada, en corrida normal a escala industrial, considerando un 1% de aceite quemado en la escama de molino

	corrida normal								
	pre-mecla	escama	finos de sinter -1/4"	coque	cal	aceite quemado	cama de sinter	agua	aire
kg	942.900	1255.230	987.450	91.080	111.300	12.552	400.000	90.90	5925.792
C	18.669	1.255	10.566	79.486	3.116	10.619	0.080	0.000	0.000
Cl	22.441	0.226	3.357	0.000	0.000	0.000	0.216	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000	0.051	0.000	1.707	0.000	10.100	0.000
O	0.000	0.000	0.000	0.405	0.000	0.127	0.000	80.798	2749.56
O2	0.000	0.000	0.000	0.202	0.000	0.063	0.000	40.399	1374.78

Después los valores mostrados en la tabla 6.4, se dividieron entre los pesos moleculares correspondientes del carbono, cloro, hidrógeno y oxígeno, respectivamente, Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Cálculo de número de kmoles de los elementos a considerar (C, Cl, H, O) de la materia utilizada, en corrida normal a escala industrial, considerando un 1% de aceite quemado en la escama de molino.

	Pre-mecla	Escama	Finos de sinter -1/4"	Coque	Cal	Aceite quemado	Cama de sinter	Agua	Aire
C	1.554	0.105	0.880	6.618	0.259	0.884	0.007	0.000	0.000
Cl	0.633	0.006	0.095	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000
H	0.000	0.000	0.000	0.050	0.000	1.694	0.000	10.020	0.000
O	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.008	0.000	5.050	171.85
O2	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.004	0.000	2.525	85.92

Obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 6.6, los cuales fueron alimentados al ASPEN PLUS™ para posteriormente efectuar la simulación de la formación de las dioxinas.

Tabla 6.6. Cantidad en kmol obtenidas de los análisis de materia prima, considerando las cantidades de materia prima utilizados en el proceso a escala industrial.

	COMPONENTES
C	10.307
Cl	0.740
H	11.764
O	176.938
O <sub>2</sub>	88.469

Para la obtención de la cantidad en masa en kg de agua agregada a la mezcla se efectuó lo siguiente:

Con el dato de la cantidad de agua en volumen alimentada a la mezcla se hicieron los siguientes cálculos:

Se obtuvo la densidad del agua<sup>(48)</sup> a condiciones normales, es decir, 25°C y 1 atmósfera de presión.

$\rho_{\text{agua}} = 0.998 \text{ gr/cm}^3$ , la cual se multiplicó para obtener la masa en gr. de agua, para posteriormente convertirlos a kilogramos.

$91,080 = 91,080 \text{ cm}^3$ , obteniendo un valor 90.90 kg de agua.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El cálculo del oxígeno proveniente del aire y que se considera en este trabajo se realizó de la siguiente manera:

Cuando se realizaron las pruebas se tomó el tiempo que permaneció encendido el compresor y el flujo de aire (proporcionado por la empresa,  $6,600 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ . de aire en el proceso a escala industrial), el tiempo en promedio fue de 0.694 hrs.

Se obtuvo de la literatura<sup>(48)</sup>, tanto la densidad del aire a 25°C y 760 mm Hg. (1.293 gr./l) y el porcentaje en peso del oxígeno en el aire (23.2%).

Posteriormente se obtuvo la cantidad de aire en kg

$$6,600 \text{ Nm}^3/\text{hr} (0.694 \text{ hr}) = 4,583.33 \text{ Nm}^3$$

$\rho_{\text{aire}} = m_{\text{aire}}/V_{\text{aire}}$ , despejando se obtuvo la  $m_{\text{aire}}$

$m_{\text{aire}} = 5,925.791 \text{ gr. ó } 5,925.791 \text{ kg}$ , el cual se utilizó para obtener el número de kmoles de oxígeno que interviene en el sistema analizado (C, Cl, H, O)

## 6.5 SIMULACIONES EFECTUADAS EN EL PROGRAMA ASPEN PLUS™

Para la primera simulación de formación de PCDD/Fs se alimentaron los valores mencionados en la tabla 6.6, es decir, en el bloque de COQUE, mostrado en la Figura 6.15. Se alimentaron 10.307 kmol de carbono y 5.882 kmol de H<sub>2</sub>, en el bloque Cl<sub>2</sub> GAS. Además de 0.37 kmol de Cl<sub>2</sub> (gas) y en el bloque ABANICO se especificó que el flujo de aire es 6,600 Nm<sup>3</sup>/hr. Obteniéndose los resultados mostrados en el Capítulo 7.

Debido a los resultados de la simulación anterior fue necesario hacer otras simulaciones variando el contenido de cloro de 0.35 a 1.4 kmol/hr. de gas cloro, esto con el fin de determinar si al tener una mayor cantidad de cloro es factible la formación de dioxinas al tener el flujo de aire de 6,600 Nm<sup>3</sup>/hr., obteniéndose los resultados que serán mostrados en el Capítulo 7.

Debido al resultado de las anteriores simulaciones se determinó variar el flujo de aire, para lo cual se eligieron los flujos de 950, 1050, 1150, 1250 y 1350 Nm<sup>3</sup>/hr. de aire (esto debido a que se hicieron varias simulaciones en las que se fue disminuyendo el flujo de aire hasta detectar en niveles apreciables la formación de dioxinas).

Además de variar la cantidad de cloro de 0.35 a 1.40 kmol/hr de  $\text{Cl}_2$ , para lo cual se eligió el flujo de aire de 1,350  $\text{Nm}^3/\text{hr}$ ., manteniendo el contenido en mol/kg (kmol) de los demás elementos igual, es decir, 10.307 mol/kg de carbono, 5.882 mol/kg de  $\text{H}_2$ . Teniendo lo mostrado en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Cantidad en kmol obtenidas de los análisis de materia prima, considerando las cantidades de materia prima utilizados en el proceso a escala industrial con un flujo de aire de 1,350  $\text{Nm}^3/\text{hr}$ .

	COMPONENTES
	# TOTAL DE MOL-kg (kmol)
C	10.307
Cl	0.740
H	11.764
O	40.235
$\text{O}_2$	20.118

Los resultados de las simulaciones se muestran en el siguiente capítulo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 7

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el presente trabajo.

En primer lugar se muestran los resultados de los análisis de los compuestos semivolátiles, según el método 8270 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés). Además de los análisis de la materia prima por espectrometría por infrarrojo, por dicha técnica solamente se analizaron los finos de sinter y el polvo de horno eléctrico de arco. Además de reportarse los perfiles de temperatura y la localización de los termopares en la cama de sinter. Finalmente se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones en el paquete ASPEN PLUS™.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 7.1 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE MASAS

Respecto al análisis de compuestos volátiles en la materia utilizada por Cromatografía de gases con detector de masas, no fue posible su detección, ver Figura 7.1. Por lo cual, es evidente la necesidad de disponer de equipo con un poder de resolución mayor. El Cromatógrafo utilizado es modelo Varian Saturn 3400 cx (CG/ DM), con un poder de resolución de 40 partes por billón (ppb), los

compuestos analizados por esta técnica se muestran en la Tabla 7.1, los cuales se analizaron por el método de análisis de compuestos semivolátiles EPA 8270.

Figura 7.1. Cromatograma en el cual no se observa ningún compuesto buscado (Tabla 7.1), solamente se encuentra ruido y la línea base.

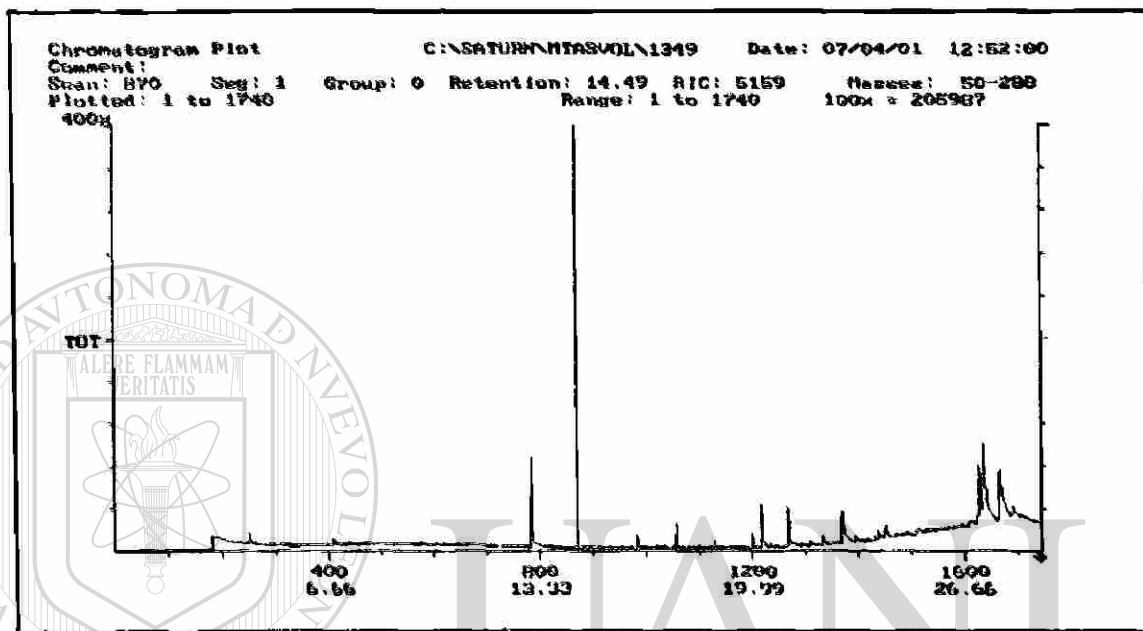


Tabla 7.1 Algunos de los compuestos analizados en las materias primas utilizadas en el proceso HY-RECOVERY por cromatografía de gases con detector de masas.

Compuesto	Valor obtenido (mg/kg)
o-cresol	menor a 5
m-cresol	menor a 5
p-cresol	menor a 5
pentaclorofenol	menor a 5
2,3,4,6 tetraclorofenol	menor a 5
2,4,6 triclorofenol	menor a 5
fenol	menor a 5
hexaclorobenceno	menor a 5
p-diclorobenceno	menor a 5

Posteriormente con ayuda del equipo FTIR de 16 barridos, se realizó un análisis de espectrometría por infrarrojo a los finos de sinter y el polvo de horno eléctrico

de arco para detectar grupos funcionales que indicarán la presencia de algún precursor de dioxina, ver Figura 7.2, y 7.3.

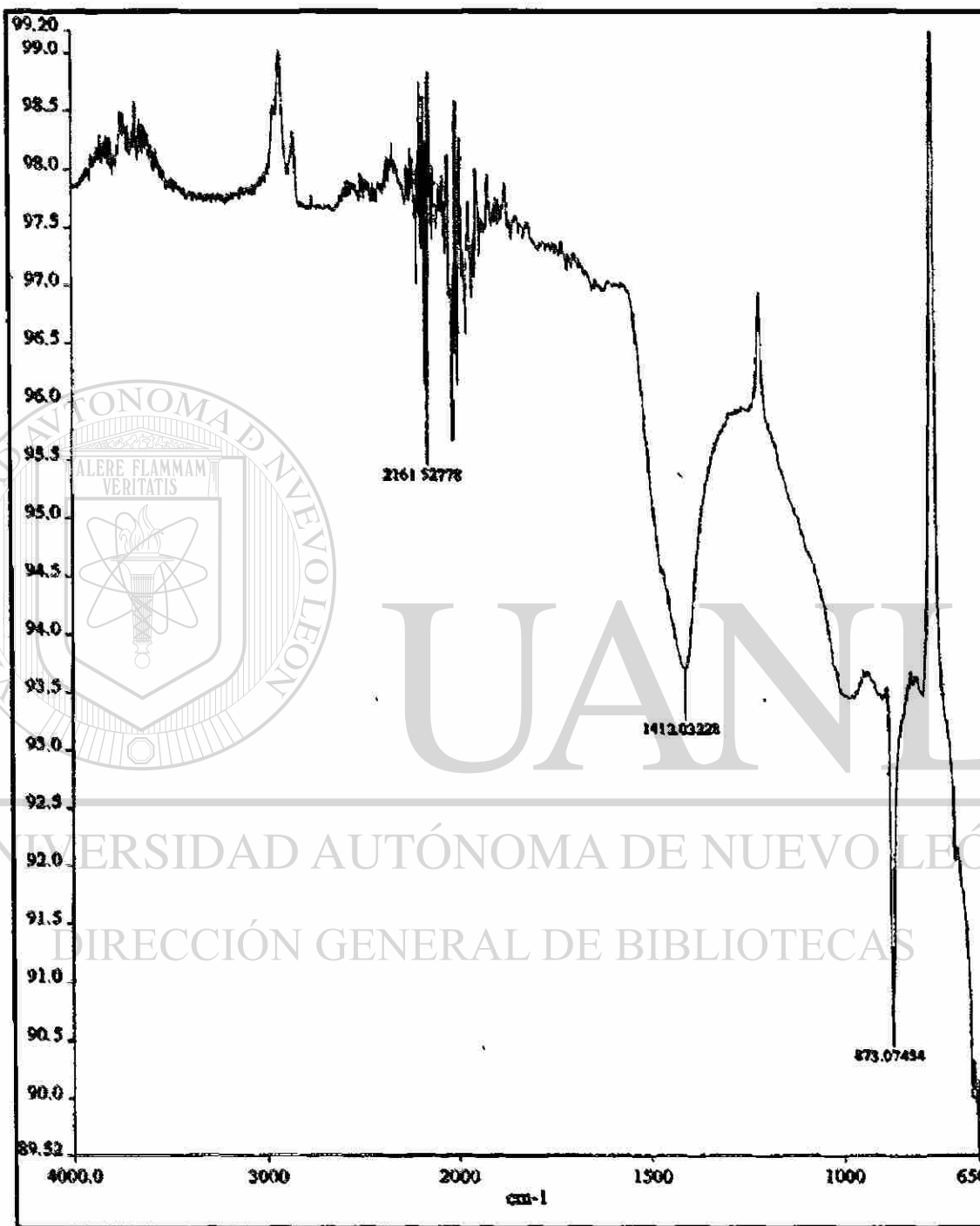


Figura 7.2 Espectro Infrarrojo de los finos de sinter, en el cual no se detectan indicios de la presencia de precursores de dioxinas.



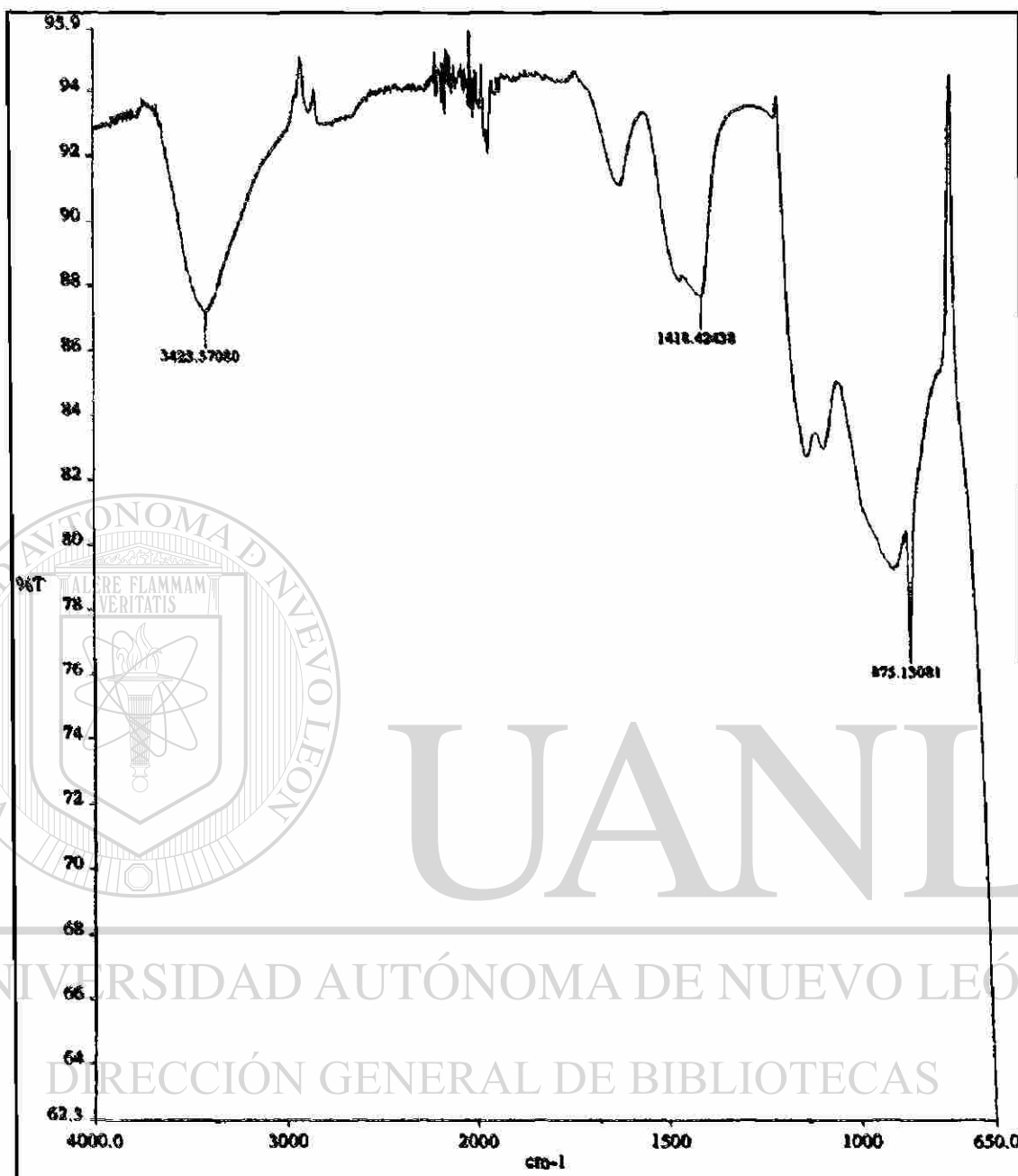


Figura 7.3 Espectro infrarrojo de polvo de horno eléctrico de arco en el cual no se detectaron indicios de precursores de dioxinas.

Debido a que no fue posible detectar algún indicio que indicara la presencia de precursores de dioxinas, no fue posible alimentar información de compuestos formados durante el proceso, para minimizar el error al momento de hacer la simulación de la formación de las dioxinas (PCDD/Fs) en ASPEN PLUS™. Lo cual, dificulta la formación de los compuestos tipo dioxina (PCDD/Fs) analizados, ya

que la molécula tiene que formarse a partir de los elementos que lo forman (C, Cl, O, H), es decir, los átomos de carbono tienen que unirse para formar los anillos bencénicos, unirse a átomos de cloro (clorarse), para posteriormente unirse a uno o dos átomos de oxígeno (oxidarse), siendo necesaria una mayor cantidad de energía para efectuar dichas reacciones, a que si se parte de algún compuesto precursor, tal como los clorofenoles, clorobencenos, bencenos, fenoles, PCBs, en los cuales solamente es necesario que se lleve a cabo alguna reacción, ya sea la de oxidación, como el caso de los clorobencenos y de los PCBs (Bifenilos policlorados), ó en el caso de los bencenos, las reacciones de cloración y oxidación.

## 7.2 PERFIL DE TEMPERATURA DEL PROCESO (PRUEBAS REALIZADAS EN PLANTA PILOTO)

Como ya se había mencionado anteriormente, se realizaron tres pruebas para la toma de perfiles de temperatura (Figuras 7.4 a 7.9) con la finalidad de determinar el rango de temperatura que hay en la cama de sinter. En la Figura 7.4 el termopar 1 (localizado en la cama según la Figura 7.5) cuando alcanza una temperatura de aproximadamente  $950^{\circ}\text{C}$  se quita de su posición, colocándose posteriormente el quemador encima de la cama a sinterizar. Por lo cual, la curva de enfriamiento de dicho termopar, no es significativa. En la misma Figura 7.4, el termopar 2, se tiene que el tipo de termopar utilizado es K, el cual funde a  $1,270^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, por lo cual, la curva de calentamiento y enfriamiento registrados después de alcanzar dicha temperatura no es correcta, ya que el termopar ya se había fundido. Además, la temperatura se incrementa rápidamente (en algunos segundos) de temperatura ambiente a temperaturas altas ( $1,270^{\circ}\text{C}$ ), lo cual, en el caso de formarse algún compuesto tipo dioxina, se obtendría rápidamente su descomposición, ya que se ha reportado su descomposición a temperaturas de aproximadamente  $1,000^{\circ}\text{C}$ <sup>(51)</sup>, pudiéndose formar nuevamente durante el enfriamiento.

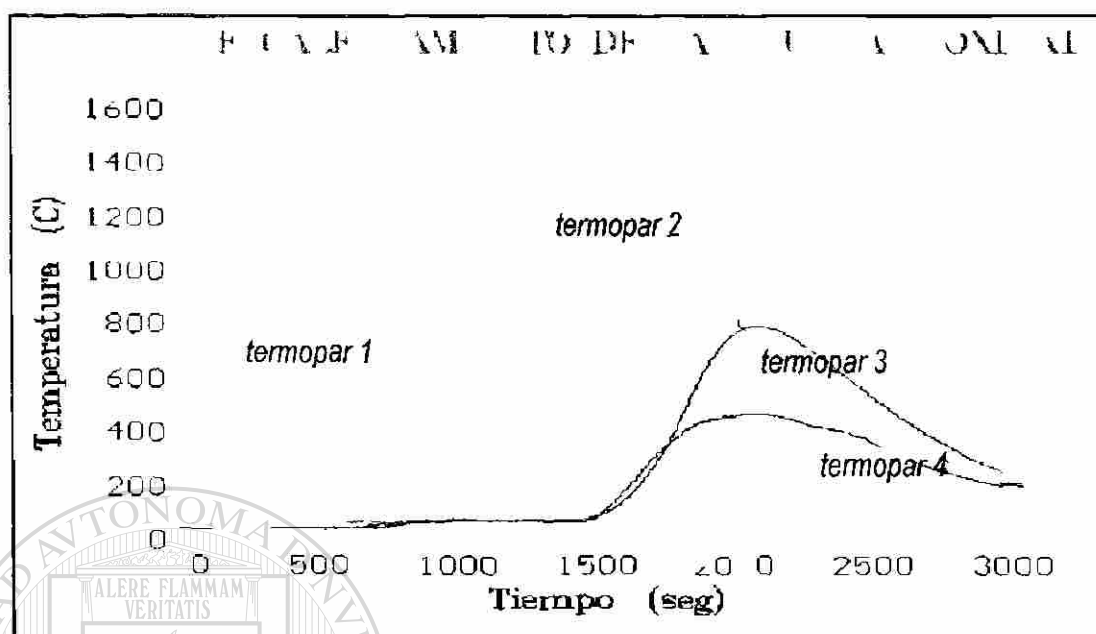


Figura 7.4. Perfil de temperatura de la primera prueba en planta piloto. Los termopares fueron colocados según se muestra en la Figura 7.5.

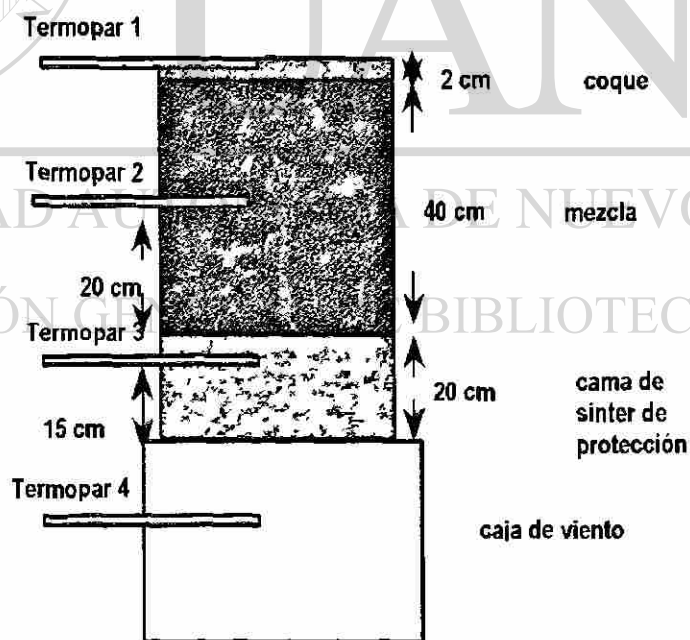


Figura 7.5. Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la primer prueba en la planta piloto.

### CURVAS DE CALENTAMIENTO DE LA PRUEBA DIOXINA2.

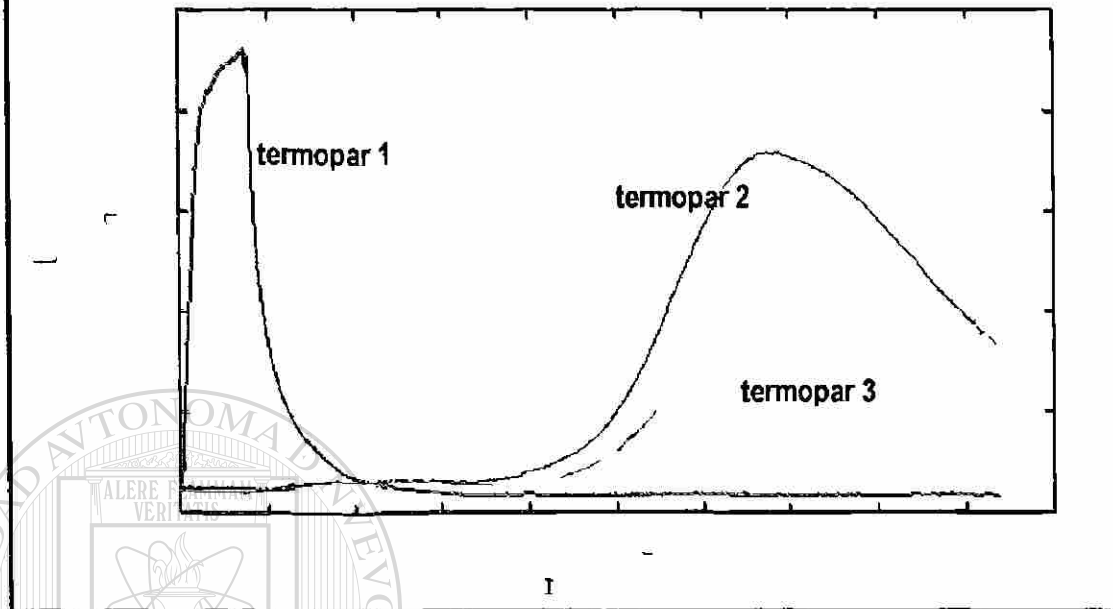


Figura 7.6 Perfil de temperatura de la segunda prueba. Los termopares fueron colocados según se muestra en la Figura 7.7.

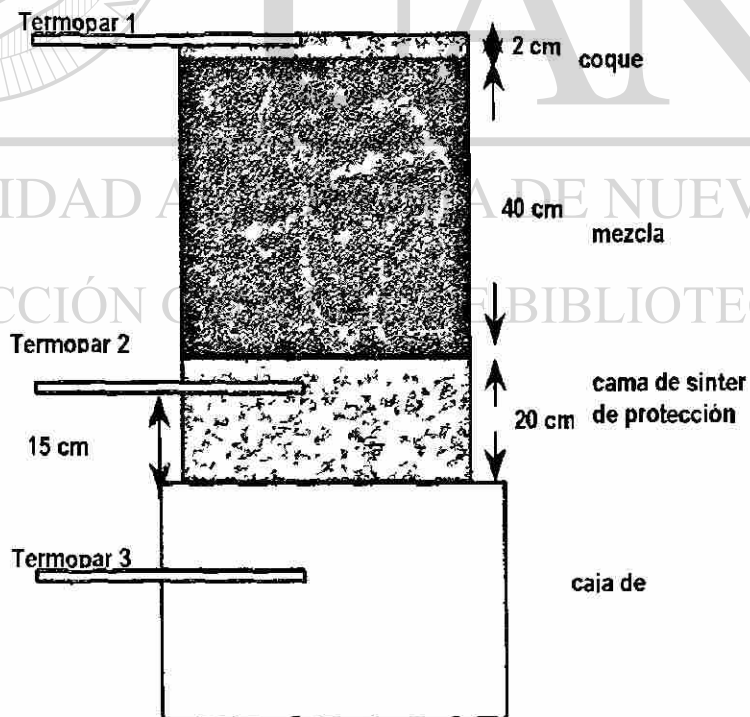


Figura 7.7. Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la segunda prueba en la planta piloto.

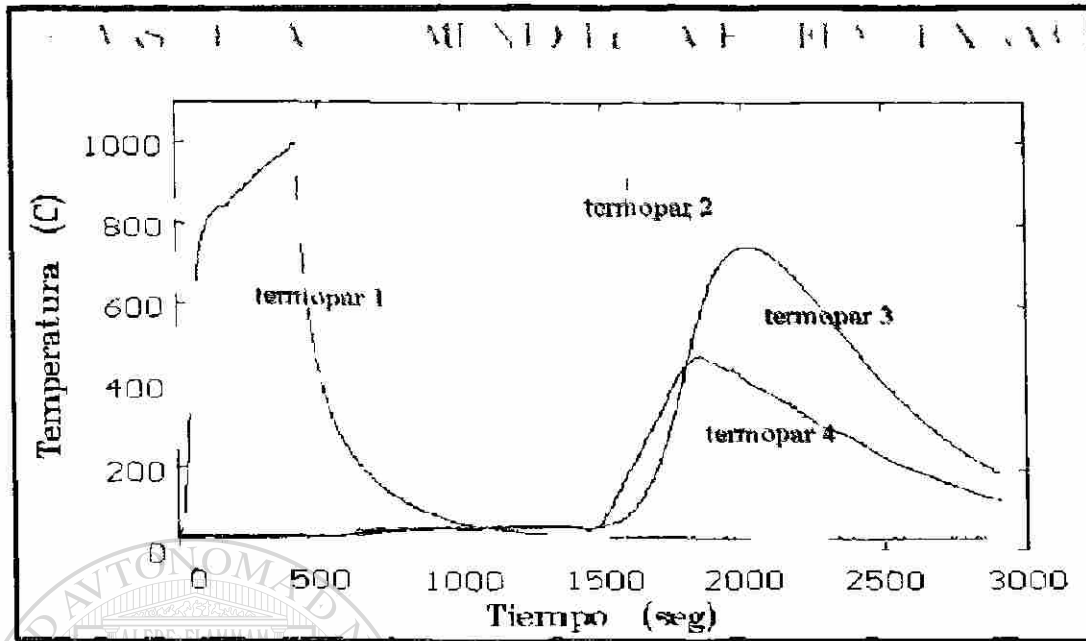


Figura 7.8. Perfil de temperatura de la tercer prueba. Los termopares fueron colocados según se muestra en la Figura 7.9.

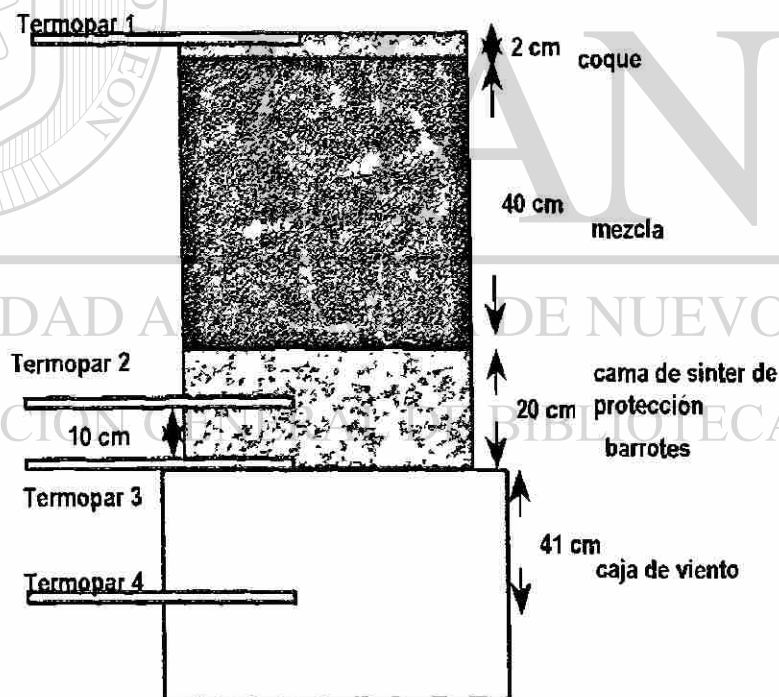


Figura 7.9. Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la tercer prueba en la planta piloto.

En la Figura 7.10 se muestra una comparación de los perfiles de temperatura de las tres pruebas realizadas, los cuales son muy semejantes.

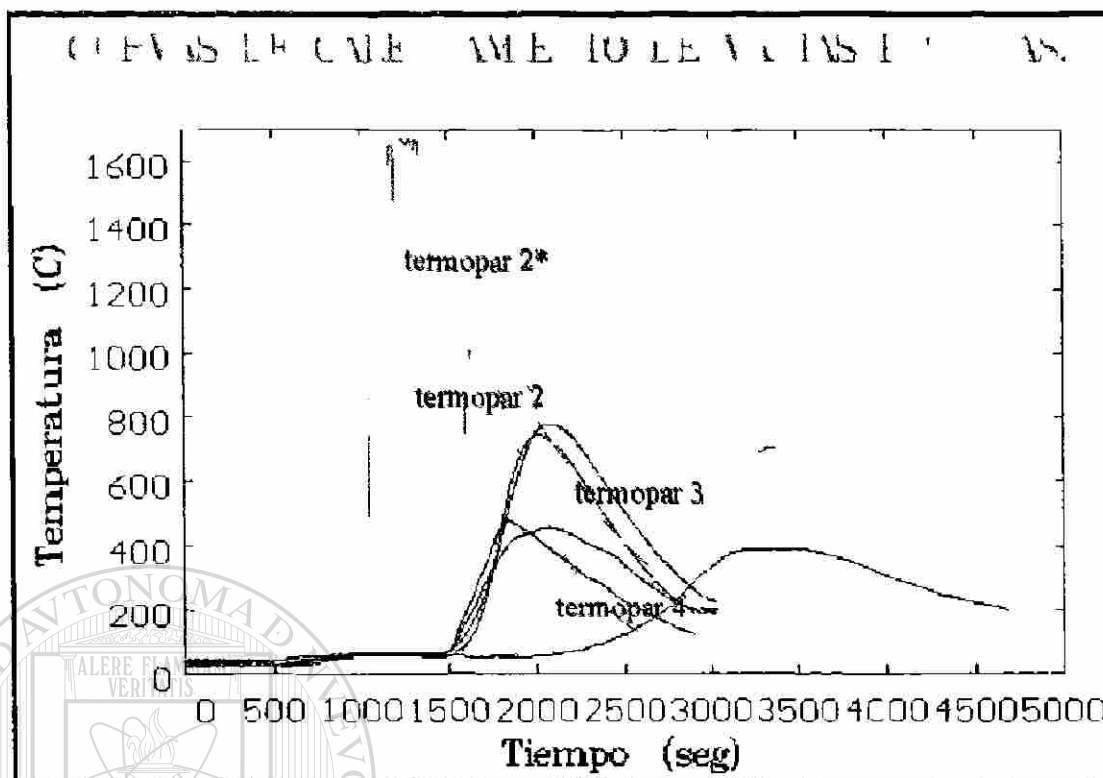


Figura 7.10. Perfil de temperatura de las tres pruebas, donde el termopar 2\* es el colocado a mitad de la cama a sinterizar (Figura 7.5).

Por otro lado, también se midió el perfil de presión y temperatura, mostrado en la Figura 7.11.

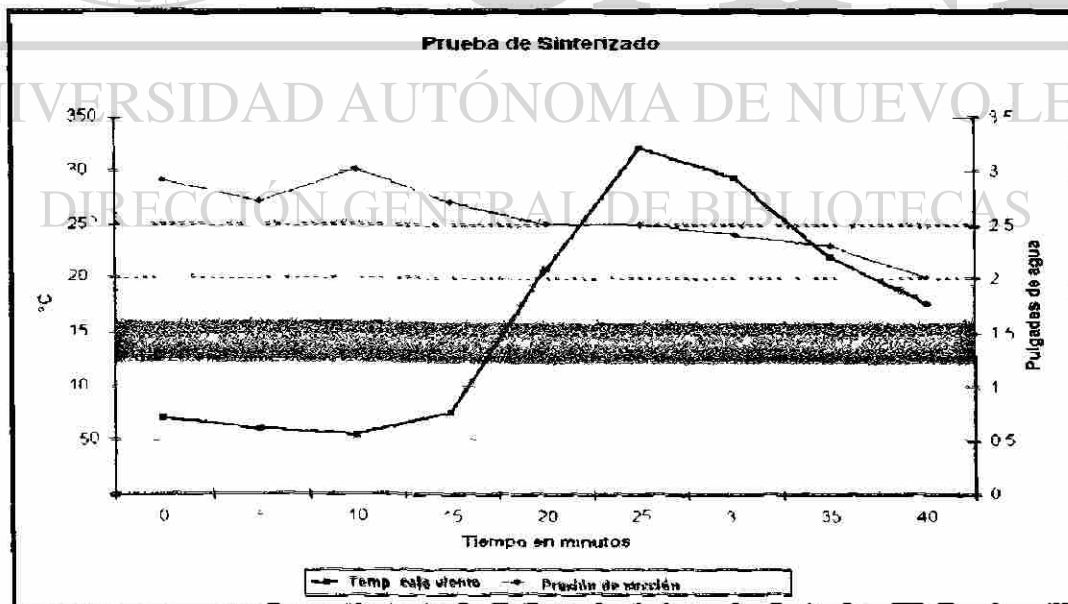


Figura 7.11 Perfil de presión y temperatura medidos en la caja de viento del equipo utilizado en planta piloto.

Como se observa en las Figuras anteriores, existe una variación muy grande de la temperatura en las diferentes zonas del reactor de sinterizado, sobre todo al inicio del proceso. La temperatura tiende a estabilizarse después de 30 minutos.

El frente de temperatura de sinterizado avanza desde las capas superiores hacia las capas inferiores, dependiendo de la succión del aire.

### 7.3 RESULTADOS DE LA PARTE DE SIMULACIÓN DE FORMACIÓN DE DIOXINAS (PCDD/Fs) EN ASPEN PLUS™.

En los primeros resultados obtenidos de la simulación de la formación de las dioxinas (PCDD/Fs) en el paquete termodinámico ASPEN PLUS™, no se observó la factibilidad termodinámica para la formación de dioxinas en la etapa de sinterización del proceso HY-RECOVERY, bajo las consideraciones de este estudio, utilizando el método de minimización de la energía libre de Gibbs, además de la restricción de materia, por medio del método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Por lo cual se varió el flujo de gas cloro de 0.35 a 1.4 kmol/hr., esto con el fin de determinar el efecto de aumentar la cantidad de cloro bajo las condiciones de operación de la planta industrial (6,600 Nm<sup>3</sup>/hr. de aire), lo cual equivale a tener materia prima mayormente contaminada con cloro, no teniéndose la factibilidad termodinámica de formación de PCDD/Fs, tal como se muestra en las Figura 7.12. La descripción de la clave utilizada para las dioxinas (PCDD/Fs) se muestra en la Tabla 7.2.

Siendo determinado que bajo el aspecto termodinámico el aumento de la concentración de cloro en el sistema analizado, considerando las cantidades determinadas de la materia prima utilizada, no es un factor determinante en el aumento de la factibilidad termodinámica para la formación de dioxinas (PCDD/Fs).

Por lo cual se hizo evidente la necesidad de variar otros elementos del sistema. Siendo primeramente disminuido el flujo de aire y posteriormente (otra vez) el flujo de cloro en el sistema, siendo estos elegidos ya que son los elementos más importantes, que en determinado momento pudiesen variar al llevarse a cabo diferentes corridas en la planta industrial con diferentes flujos de aire y/o utilizando cargas contaminadas con diversos contaminantes, tales como pinturas, plásticos.

Tabla 7.2. Descripción de clave utilizada para dioxinas (PCDD/Fs).

COMPUESTO	CLAVE
2,3,7,8-TCDD	PCD1
1,2,3,7,8 Penta-CDD	PCD2
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	PCD3
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDD	PCD4
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	PCD5
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	PCD6
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	PCD7
2,3,7,8 TCDF	PCF1
1,2,3,7,8- Penta-CDF	PCF2
2,3,4,7,8- Penta-CDF	PCF3
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	PCF4
1,2,3,7,8,9- Hexa-CDF	PCF5
1,2,3,4,7,8- Hexa-CDF	PCF6
2,3,4,6,7,8- Hexa-CDF	PCF7
1,2,3,4,6,7,8- Hepta-CDF	PCF8
1,2,3,4,7,8,9- Hepta-CDF	PCF9
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	PCF10



Comparación de PCDD/Fs a 1.40 Kmol/hr de Cloro gas  
6,600 Nm<sup>3</sup>/hr de aire

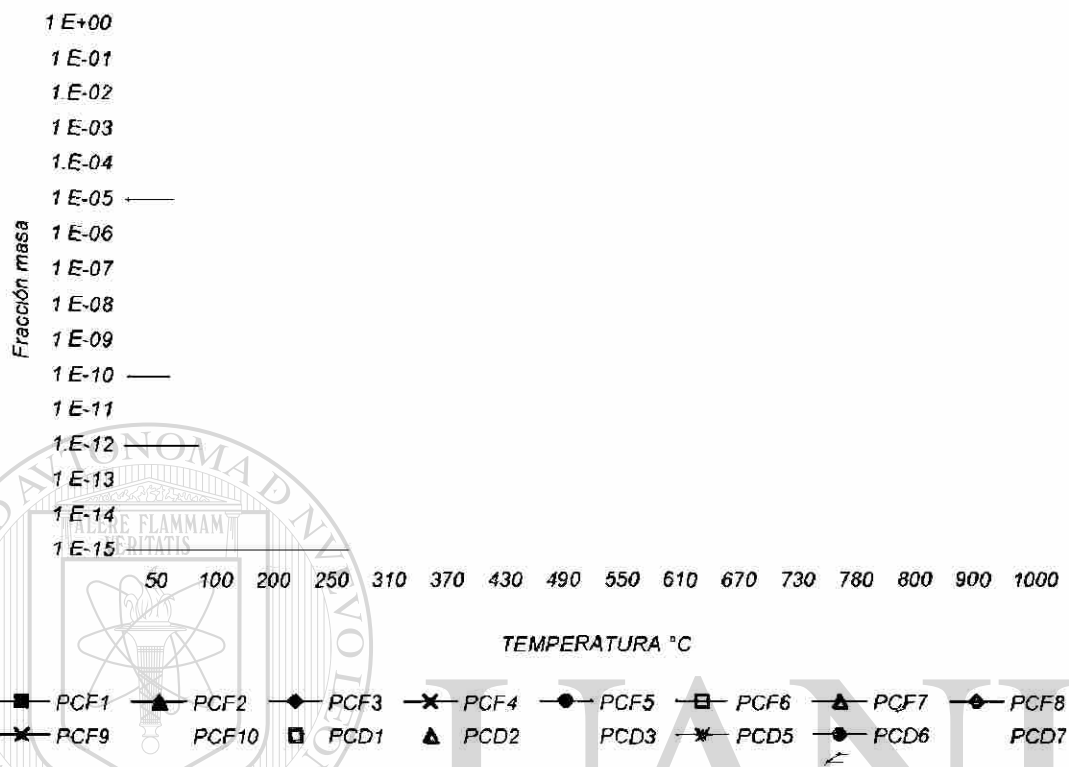


Figura 7.12 Ejemplo del resultado de la simulación de la formación de dioxinas con las condiciones (flujo de aire, 6600 Nm<sup>3</sup>/hr de aire) que se tienen en la planta a escala industrial, pero teniendo un flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) de 1.40 kmol/hr.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### 7.3.1 EFECTO DE LOS DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con los resultados previos obtenidos, se decidió disminuir el flujo de aire que se introduce al sistema (manteniendo igual la cantidad de los demás elementos) hasta detectar la formación de dioxinas, eligiéndose el rango de 950 a 1350 Nm<sup>3</sup>/hr.

Obteniéndose que al disminuir el flujo de aire presente en el sistema (O<sub>2</sub>) la factibilidad de formar las dioxinas(PCDD/Fs) aumenta, debido a que son productos de combustión incompleta, por lo cual, al disminuir el flujo de aire no hay el oxígeno suficiente para que se efectúe la combustión completamente

aumentando la factibilidad termodinámica de formación de estos compuestos, lo cual se muestra en las Figuras 7.13 y 7.14 para los PCDFs, 7.15 y 7.16 para los PCDDs (ver el resto de dioxinas analizadas en el ANEXO D).

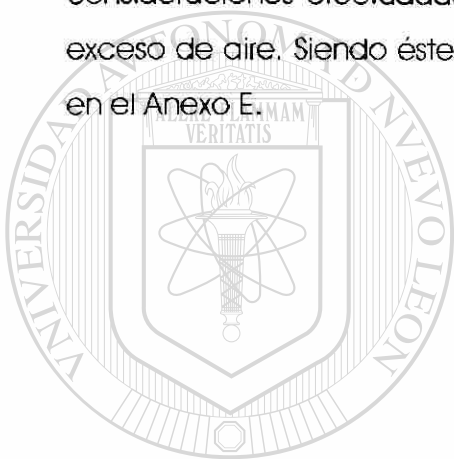
Además al aumentar el flujo de aire el rango de temperaturas en el cual hay factibilidad termodinámica de la formación de dioxinas disminuye. Es decir, este tipo de compuestos se descompone a más baja temperatura conforme aumenta el flujo de aire. Siendo evidente la formación de otro tipo de compuestos característicos de una combustión efectuada bajo condiciones más adecuadas, tal es el caso del  $\text{CO}_2$  (Figura 7.23).

Teniéndose un caso especial en los compuestos octa clorados (Figuras 7.17 y 7.18 para los OCDFs y OCDDs respectivamente) a temperaturas menores de  $370^\circ\text{C}$  (aproximadamente), Figuras 7.19 y 7.20 a  $250^\circ\text{C}$ , Figuras 7.21 y 7.22 a  $370^\circ\text{C}$ , ya que la factibilidad termodinámica de formación de estos aumenta conforme aumenta el flujo de aire, debido a que este tipo de compuestos, cuando aumenta el flujo de aire la combustión se efectúa mejor y hay un aumento en la formación de  $\text{CO}_2$ , Figura 7.23, tendiendo el cloro disponible a formar parte de compuestos más clorados (OCDD/Fs). Además que dichos compuestos octa clorados son los que bajo esas restricciones de materia son los que minimizan más la energía libre de Gibbs Total ( $G^t$ ), bajo las condiciones de temperatura y presión (1 atmósfera) especificadas. Para que esto ocurra es necesario que se tenga la energía necesaria para formar dichos compuestos (energía de formación) considerando también la entropía, lo cual proviene de la definición de la energía libre de Gibbs, donde  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Ya que a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , Figuras 7.24 y 7.25, ya no se tiene dicho efecto en los compuestos octa clorados, es decir, conforme aumenta el flujo de aire se descomponen dichos compuestos, ya que se tiene la energía necesaria para descomponerlos, favoreciendo la formación de otros compuestos, tal es el caso del  $\text{CO}_2$ , Figura 7.23.

Además de comprobarse la mayor factibilidad termodinámica de formación de los PCDFs a los PCDDs, anteriormente reportado por Zaytsev<sup>(23)</sup> et. al 1998 y Thompson<sup>(25)</sup> et. al 1994, Kasay<sup>(5)</sup> et. al 2001, Buekens<sup>(29)</sup>, et. al 2001, Figuras 7.26 y 7.27 a 950 y 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. de aire respectivamente.

Con lo anterior, es evidente que el proceso HY-RECOVERY a escala industrial opera bajo condiciones de exceso de aire, lo cual favorece que no se observe factibilidad termodinámica para la formación de dioxinas (PCDD/Fs), según las consideraciones efectuadas en el presente trabajo. Por lo cual, se determinó el exceso de aire. Siendo éste de aproximadamente 98%, los cálculos se muestran en el Anexo E.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## COMPARACIÓN DE 2,3,7,8 TCDF A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

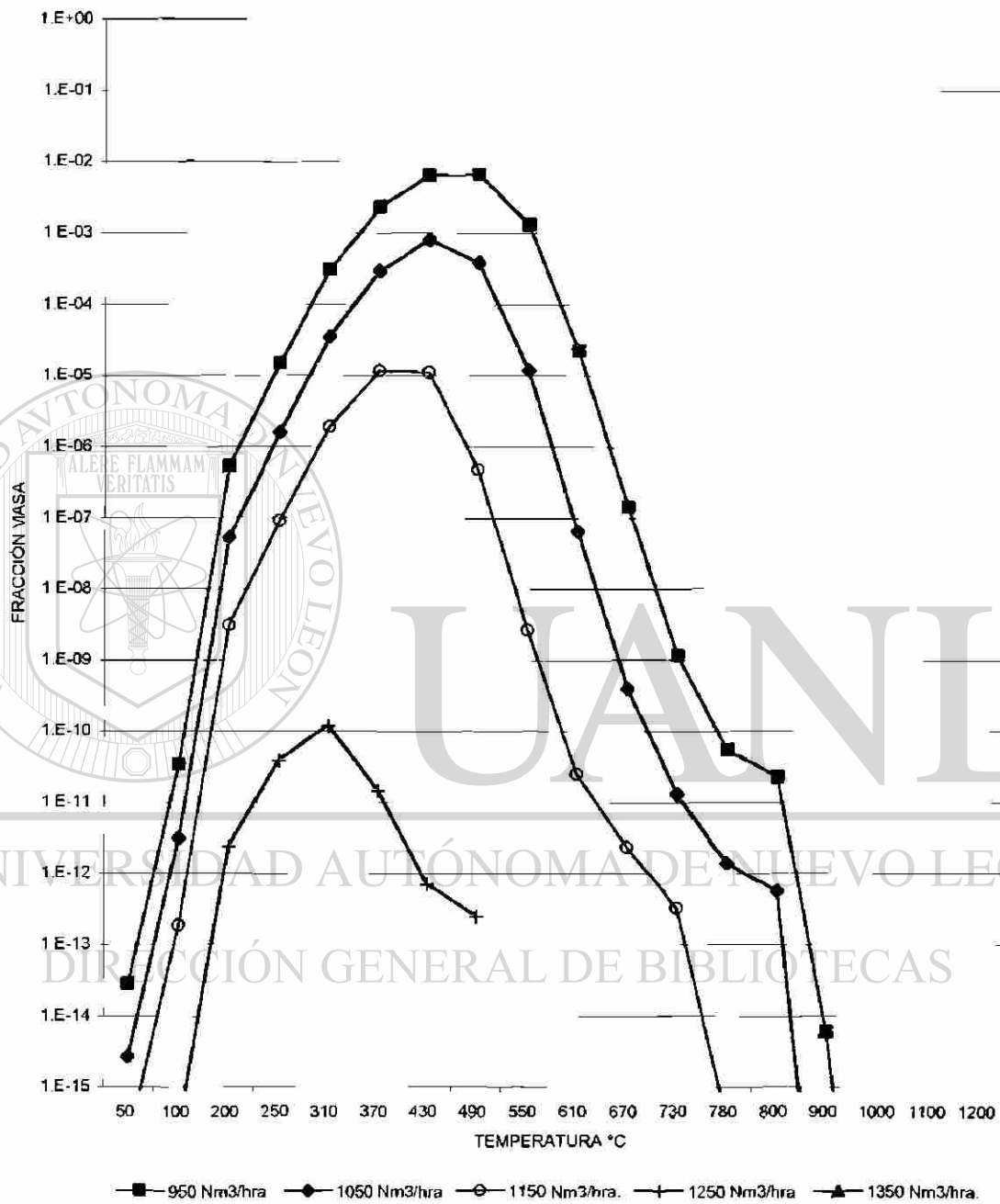


Figura 7.13 Resultados de la simulación de la formación del 2,3,7,8 TCDF disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE 2,3,4,7,8 PCDF A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

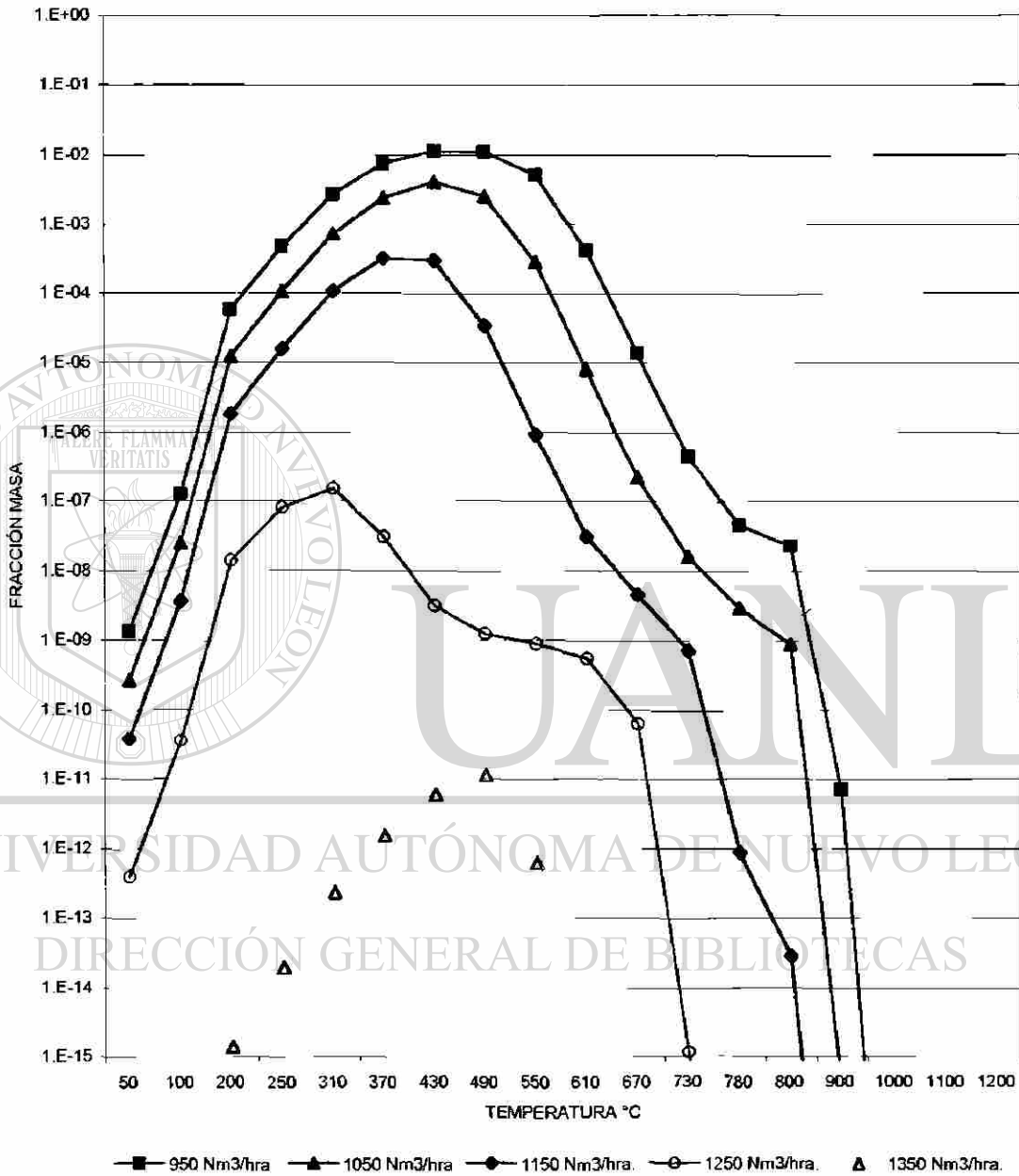


Figura 7.14 Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,7,8 PCDF, disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE 2,3,7,8 TCDD A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

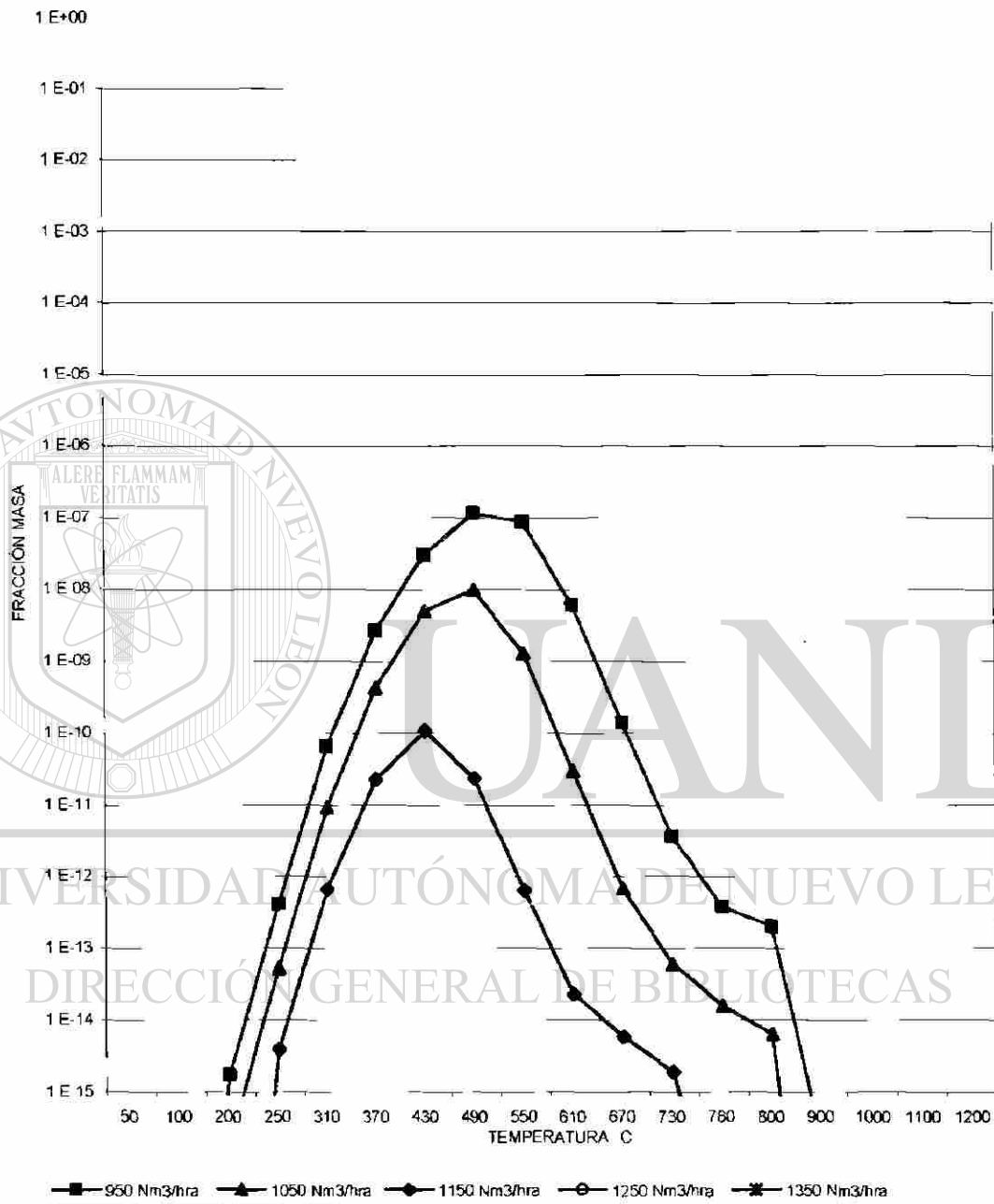


Figura 7.15 Resultados de la simulación de la formación del 2,3,7,8 TCDD disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

COMPARACIÓN DE 1,2,3,7,8 PentaCDD A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

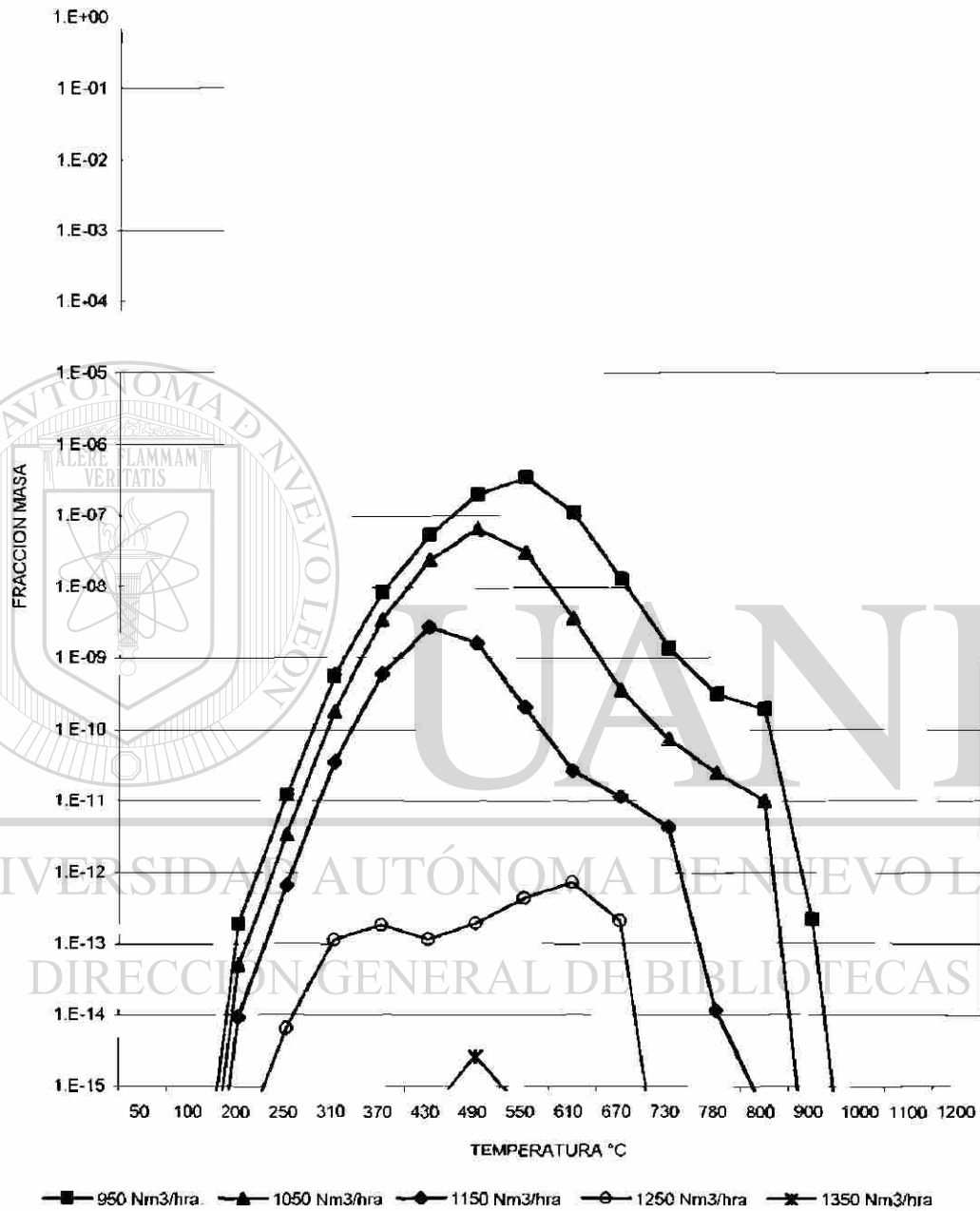


Figura 7.16 Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,7,8 PCDD, disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE OCDF A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

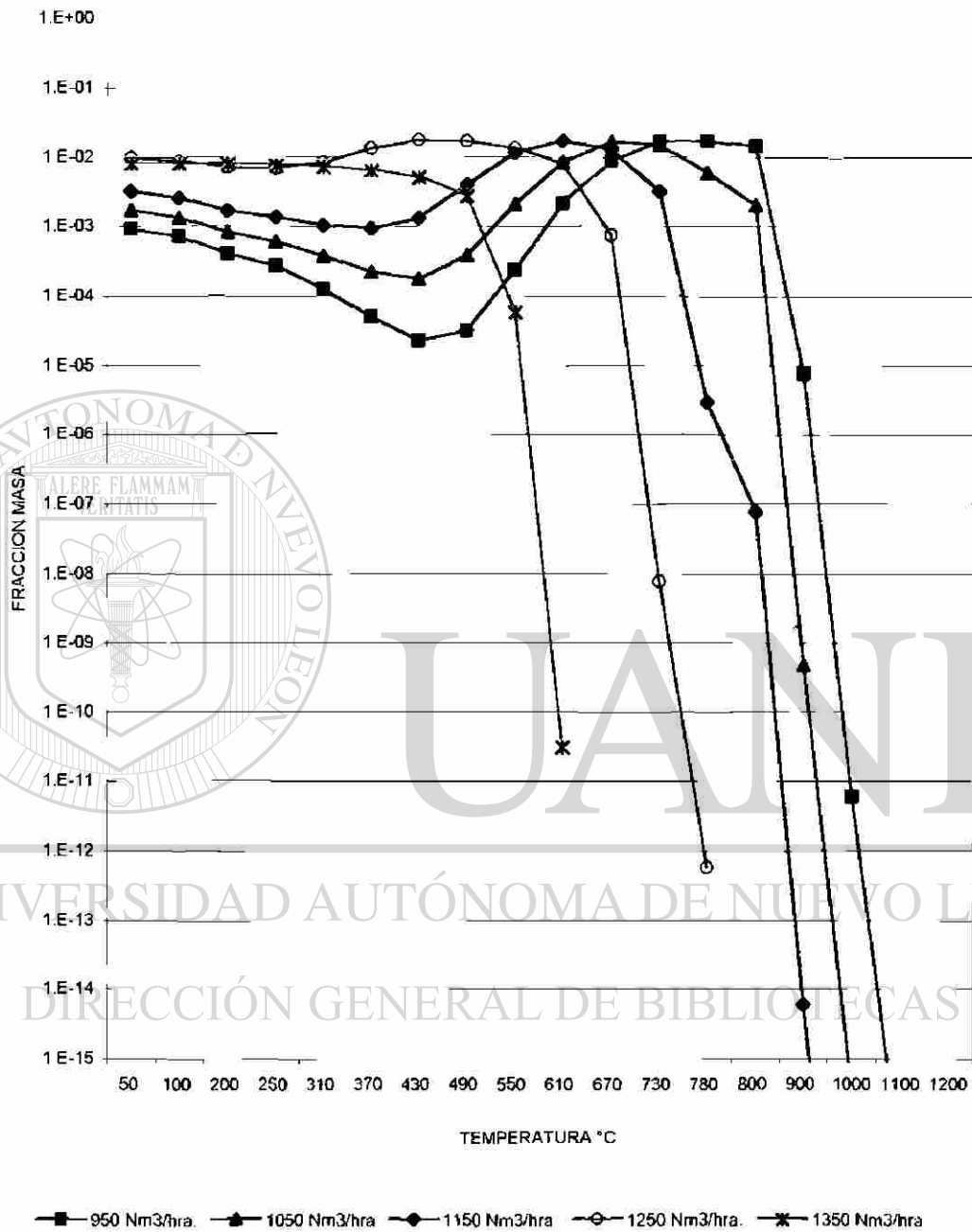


Figura 7.17 Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.



## COMPARACIÓN DE OCDD A DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

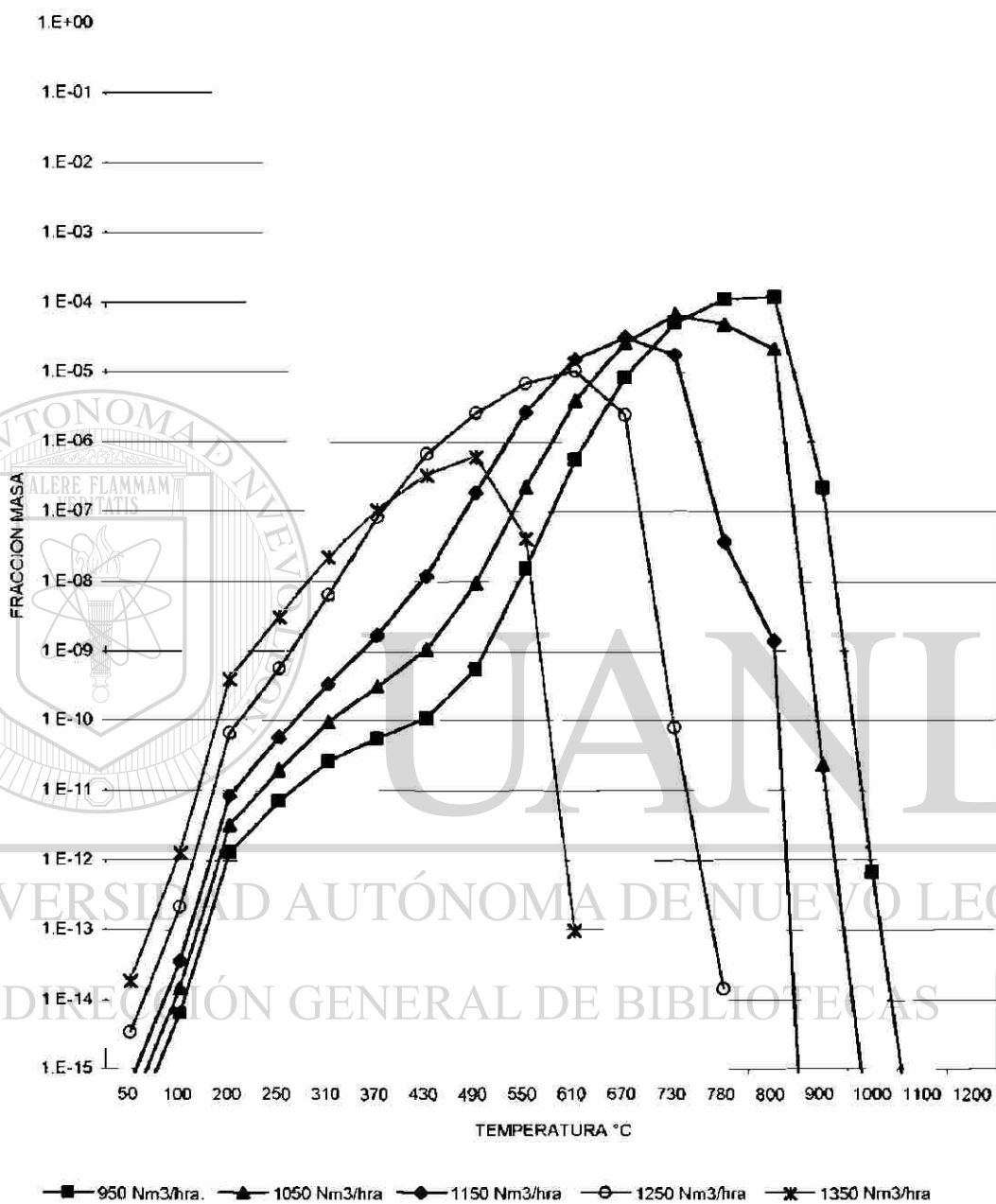


Figura 7.18 Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1.350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE PCDFs a 250°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

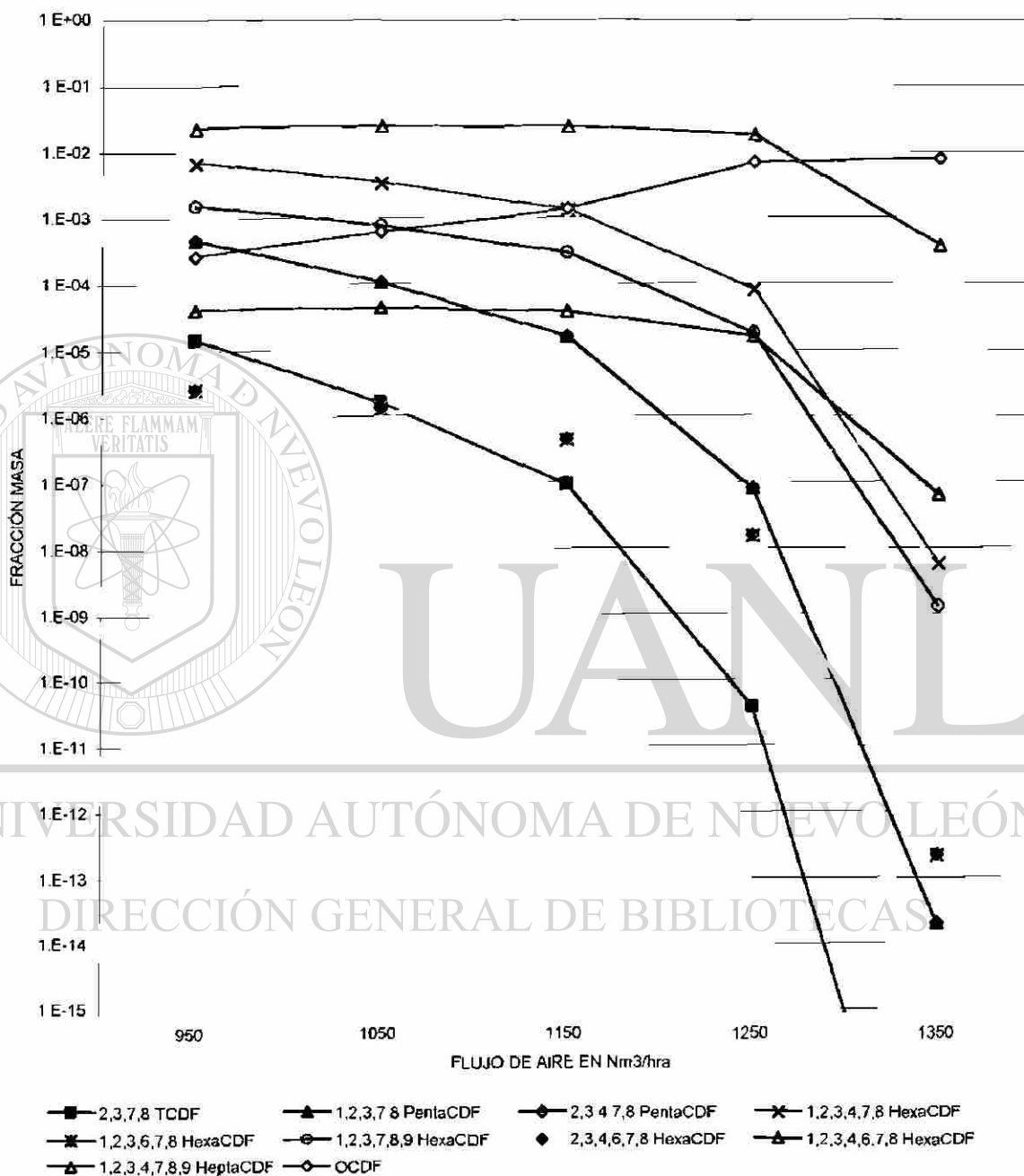


Figura 7.19 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 250 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm³/hr.

COMPARACIÓN DE PCDDs A 250°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

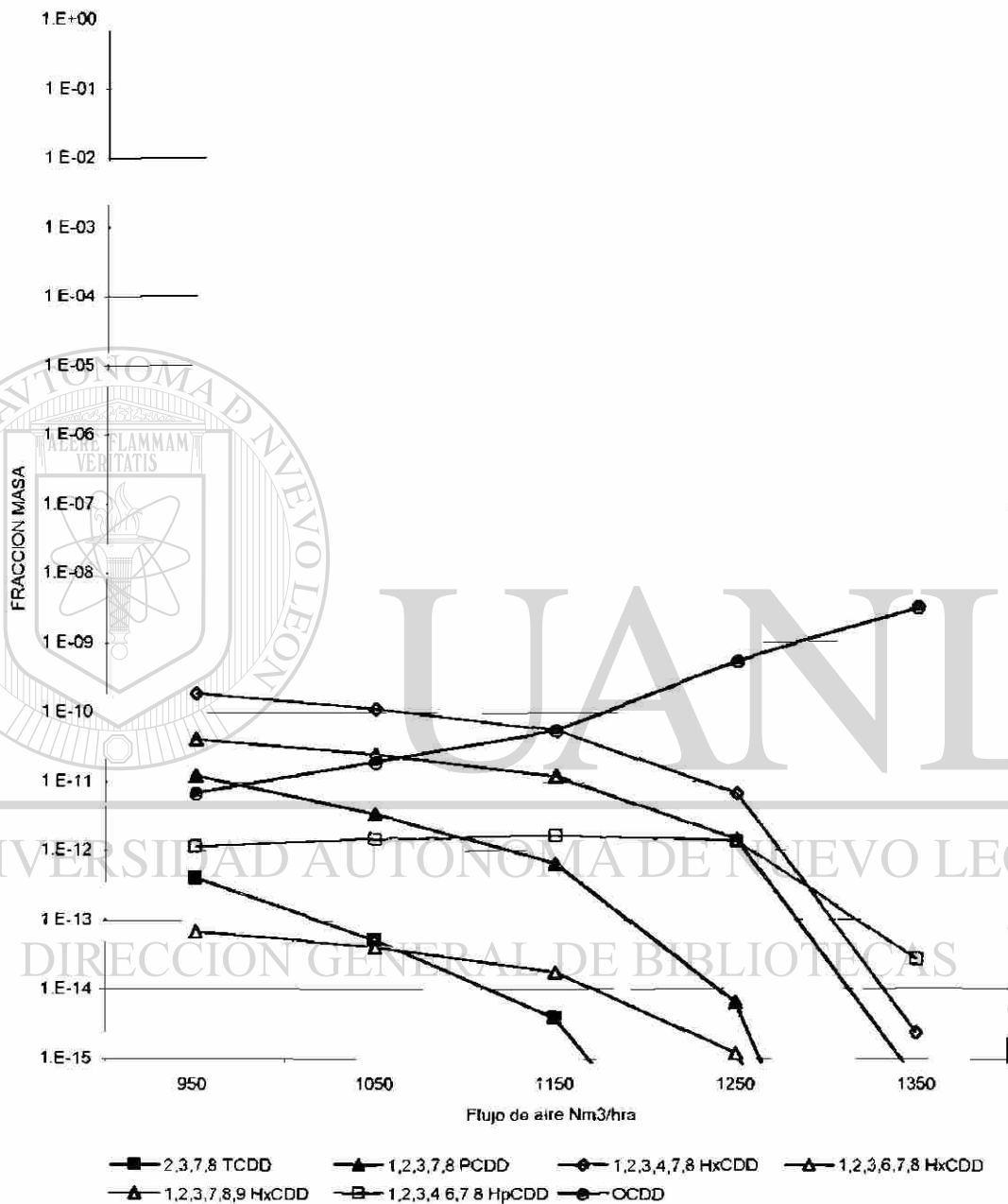


Figura 7.20 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 250 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE PCDDs A 370°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

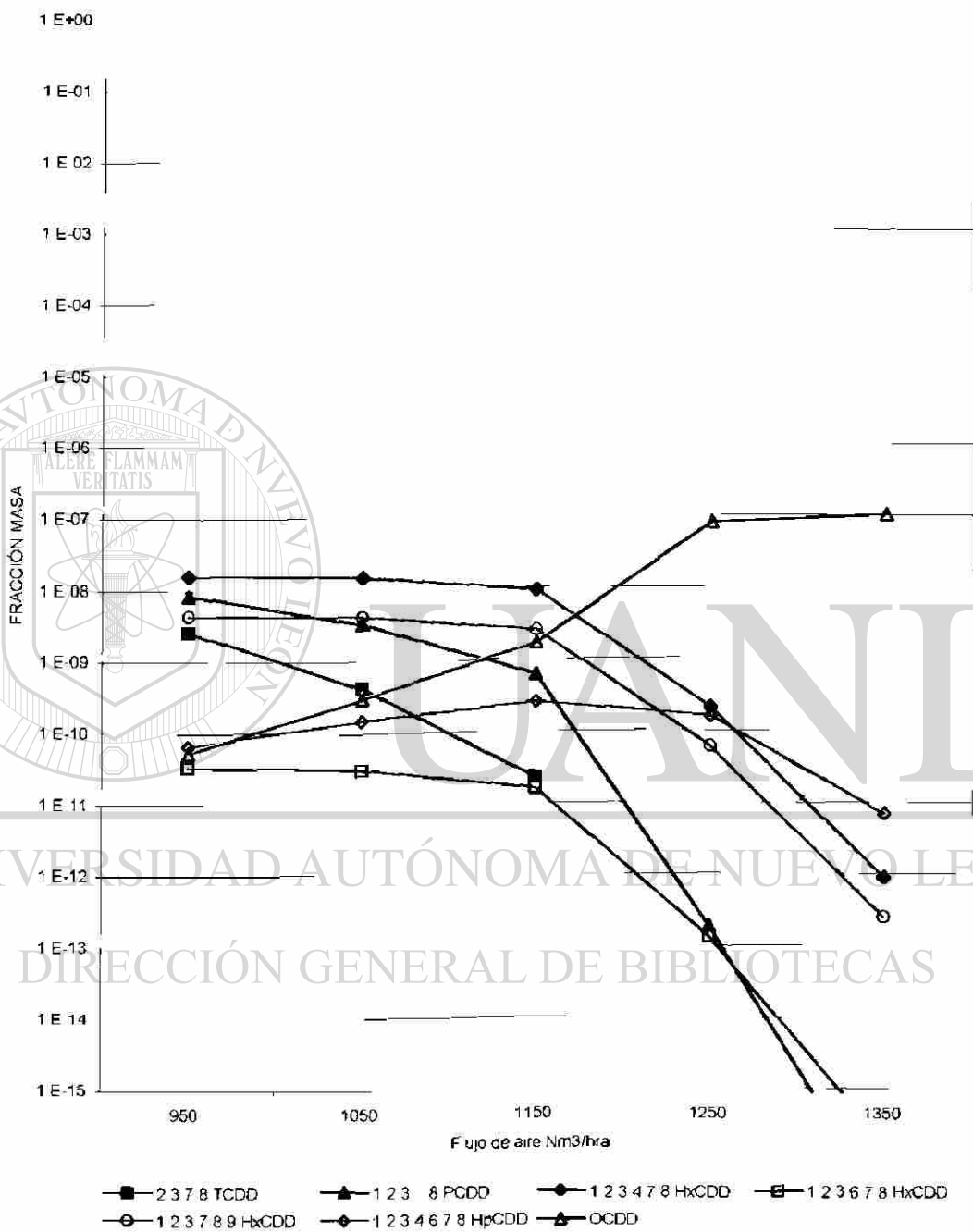


Figura 7.21 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 370 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 370°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

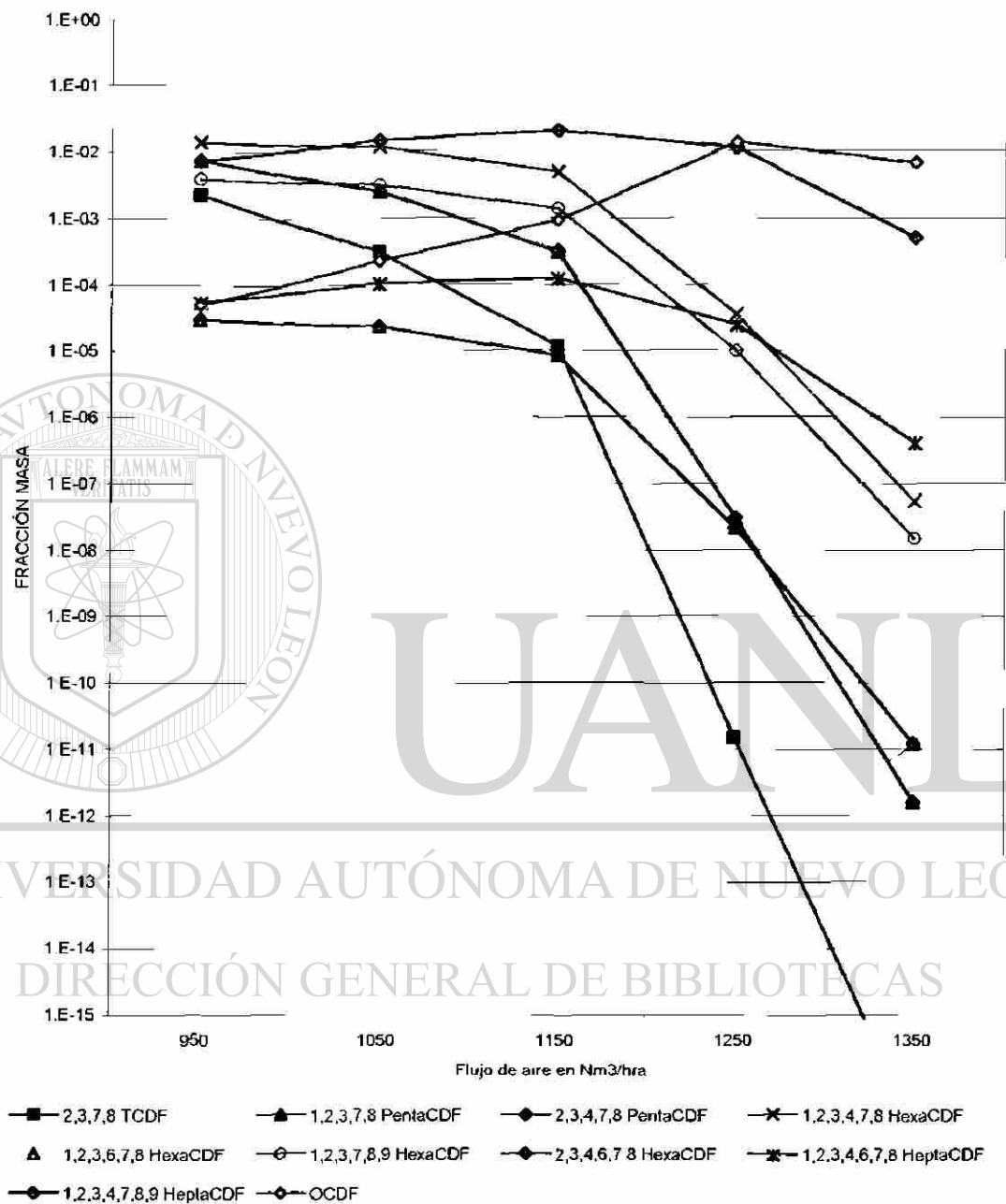


Figura 7.22 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 370 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm³/hr.

COMPARACIÓN DE LA FORMACIÓN DE CO vs. CO<sub>2</sub>  
A 370°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

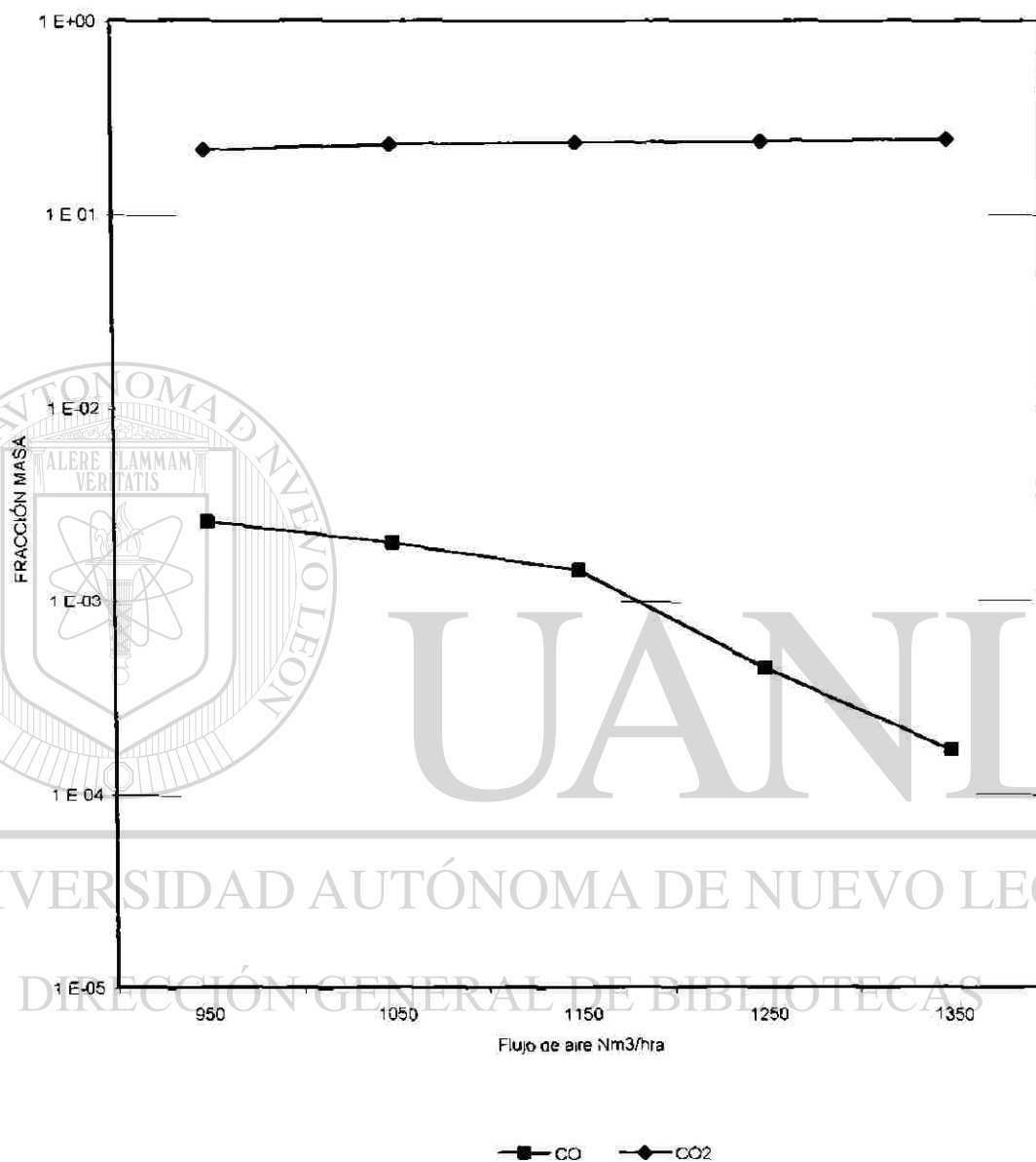


Figura 7.23 Resultados de la simulación de la formación de CO y CO<sub>2</sub> a 370 C, teniendo flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACION DE PCDFs A 800°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

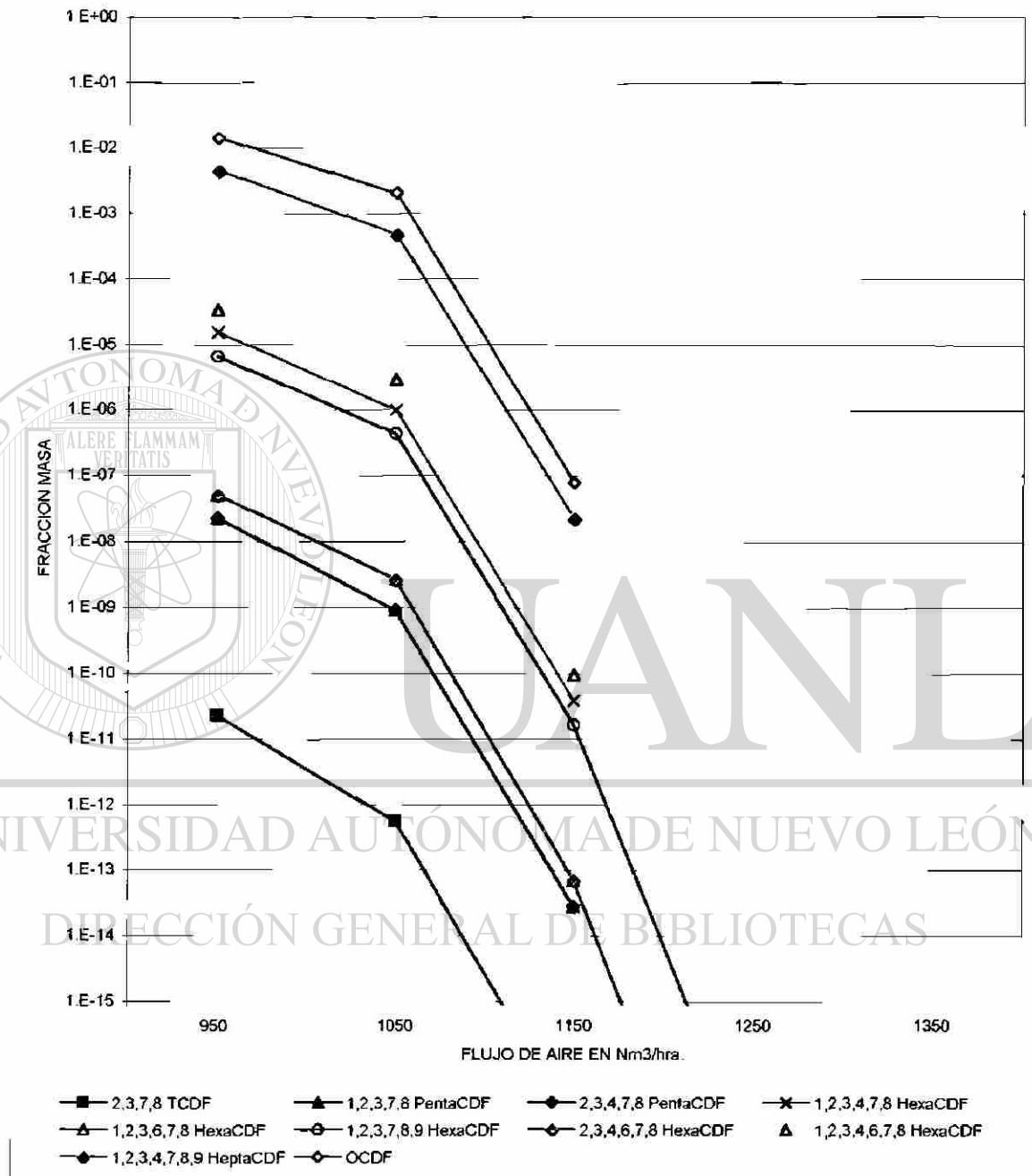


Figura 7.24 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 800 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

## COMPARACIÓN DE PCDDs A 800°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

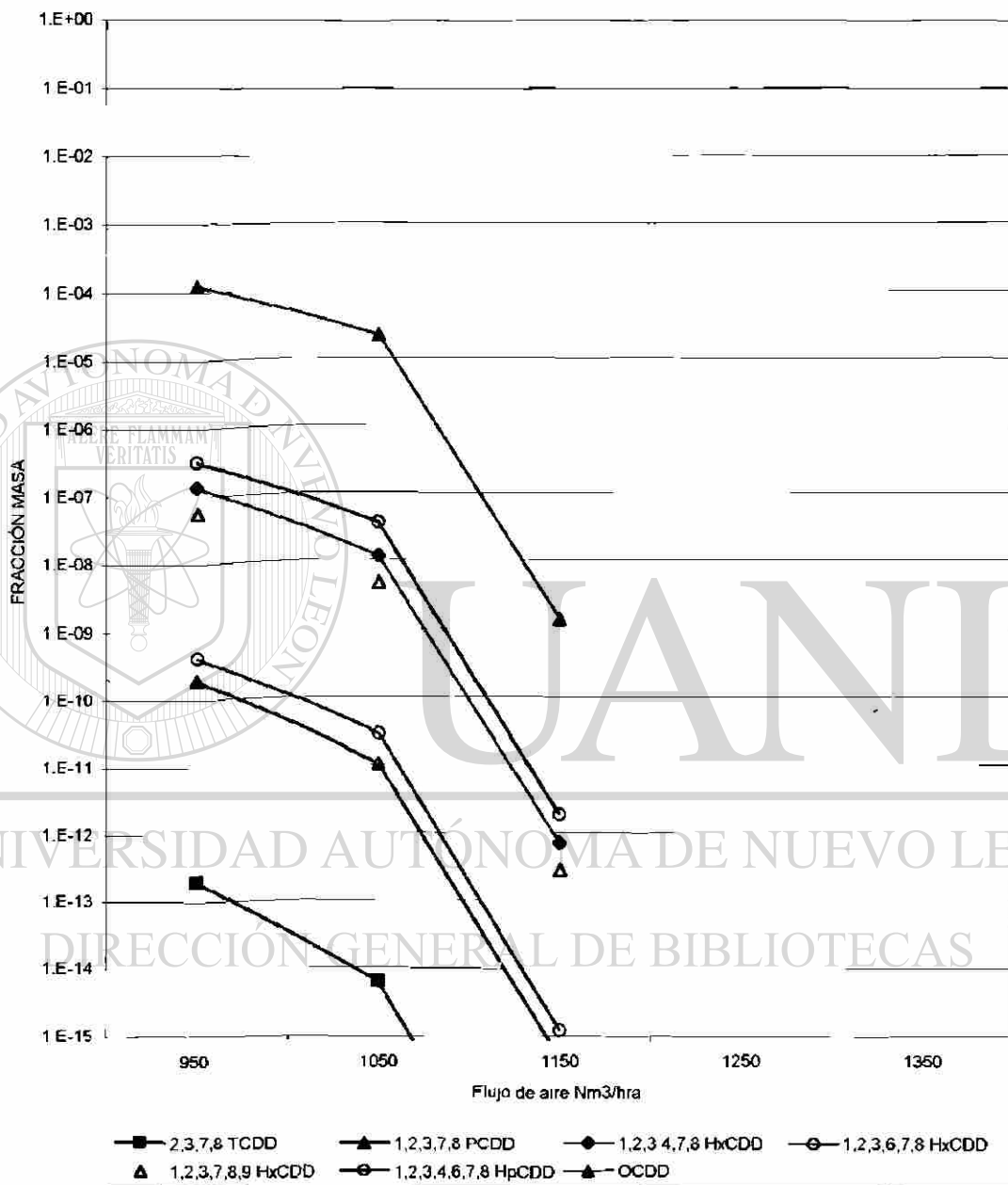


Figura 7.25 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 800 C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350  $Nm^3/hr$ .



COMPARACIÓN DE PCDF(10) vs. PCDD(7) A 950 Nm<sup>3</sup>/hra. DE AIRE  
CON LA MISMA CANTIDAD DE C, CI, H DETERMINADOS EN  
MATERIALES

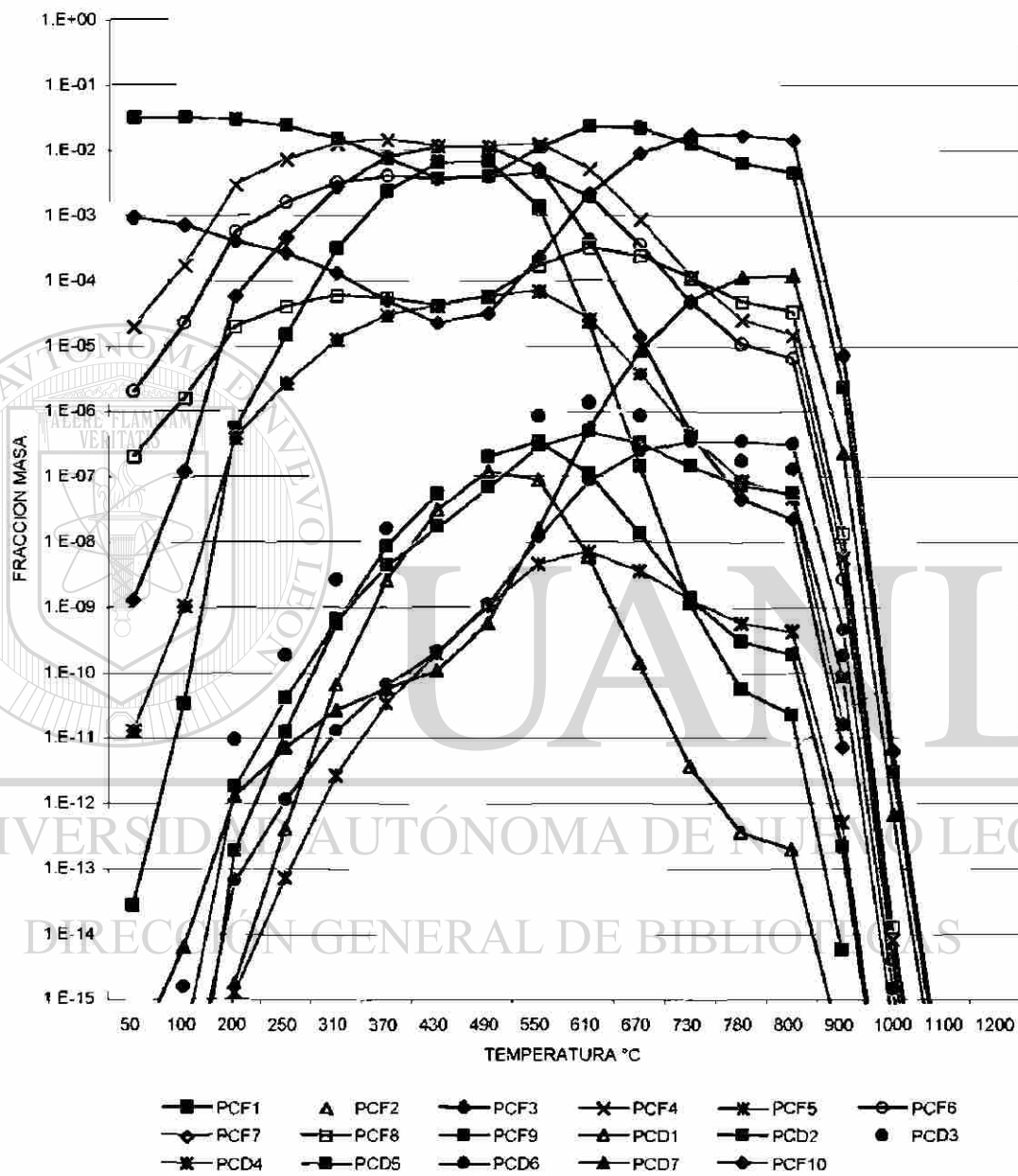


Figura 7.26 Resultados de la simulación de la formación de los PCDD/Fs (17 compuestos analizados) teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 Nm<sup>3</sup>/hr.

COMPARACIÓN DE PCDF(10) vs. PCDD(7) A 1350 Nm<sup>3</sup>/hra. DE AIRE  
CON LA MISMA CANTIDAD DE C, Cl, H DETERMINADOS EN MATERIALES

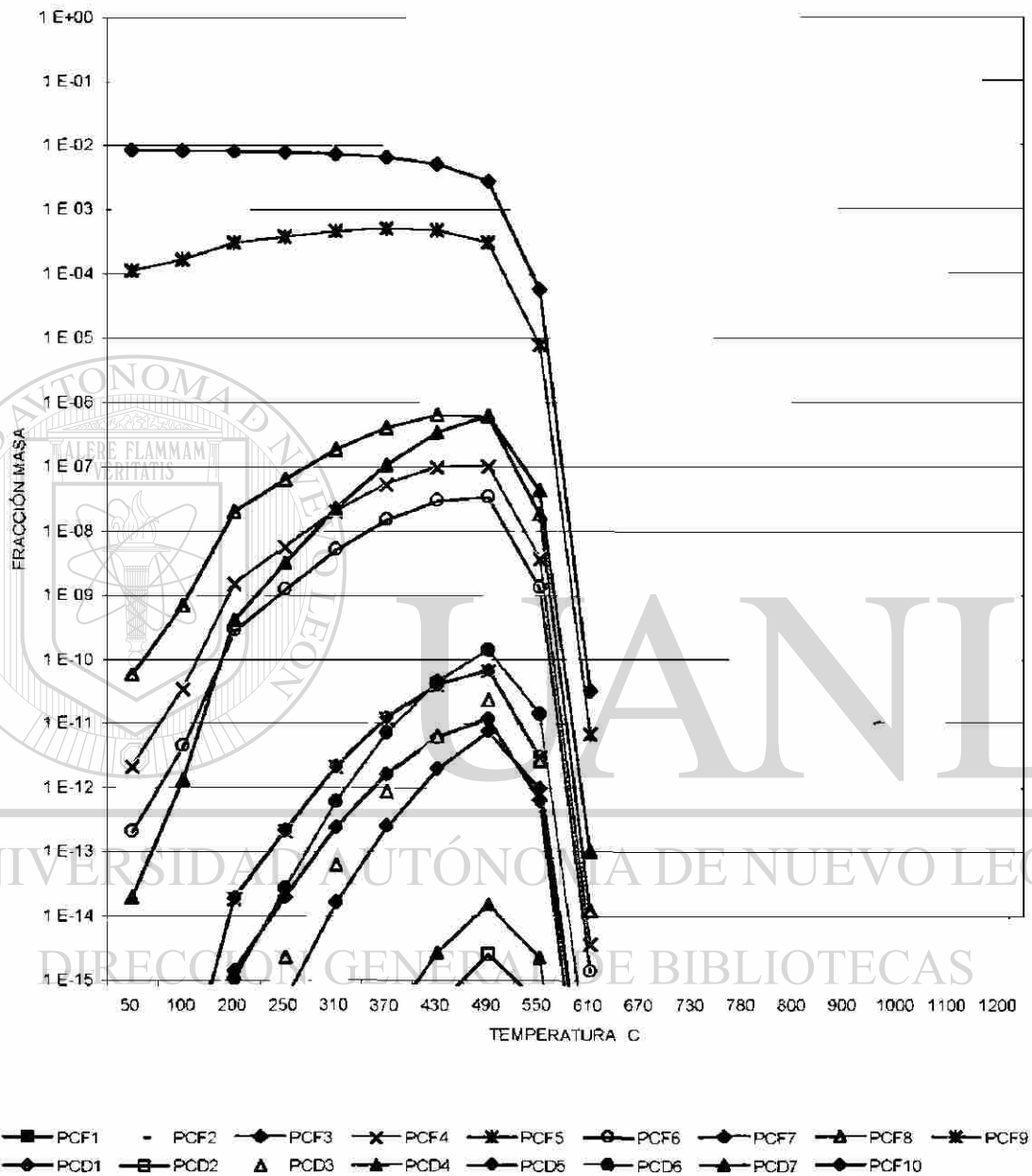


Figura 7.27 Resultados de la simulación de la formación de los PCDD/Fs (17 compuestos analizados) teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.

### 7.3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD EN KMOL DE CLORO

Con el fin de modelar el efecto del cloro (E. Kasay<sup>(28)</sup>, en el año 2001), se utilizaron cantidades variables del mismo para observar su efecto en la factibilidad de formación de dioxinas.

Para lo cual se eligió arbitrariamente el flujo de aire de 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr, manteniendo igual el contenido de carbono, e hidrógeno determinados en los materiales. Obteniéndose que en los congéneres menos clorados, su factibilidad termodinámica de formación disminuye al aumentar el contenido de cloro a temperaturas de 250°C (Figuras 7.28 y 7.29) y 370°C (Figuras 7.30 y 7.31), debido a que se tiene el cloro disponible pero no la energía suficiente para aumentar su formación conforme aumenta el cloro, siendo evidente la mayor influencia de la temperatura en la factibilidad de formación de las dioxinas, que la concentración del cloro disponible.

Teniéndose un caso especial en los compuestos octa clorados (OCDDs y OCDFs), ya que su factibilidad termodinámica de formación aumenta conforme aumenta el flujo de cloro debido a que en este tipo de compuestos, cuando aumenta el flujo de cloro hay más cloro disponible para formar este tipo de compuestos. Además de que dichos compuestos son los que minimizan más la energía libre de Gibbs total, bajo las condiciones de temperatura y a una atmósfera de presión, considerando el balance de materia, a través del método de multiplicadores indeterminados de Lagrange, mencionados en el Capítulo 4, sección 4.3.4.

Ya que a temperaturas mayores (550 y 610°C), no sucede, es decir, conforme aumenta el flujo de gas cloro alimentado aumenta la factibilidad de formación de las dioxinas, Figuras 7.32 y 7.33 a 550°C, 7.34 y 7.35 a 610°C.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 250°C Y DIFERENTE kmol/hra  
DE GAS CLORO

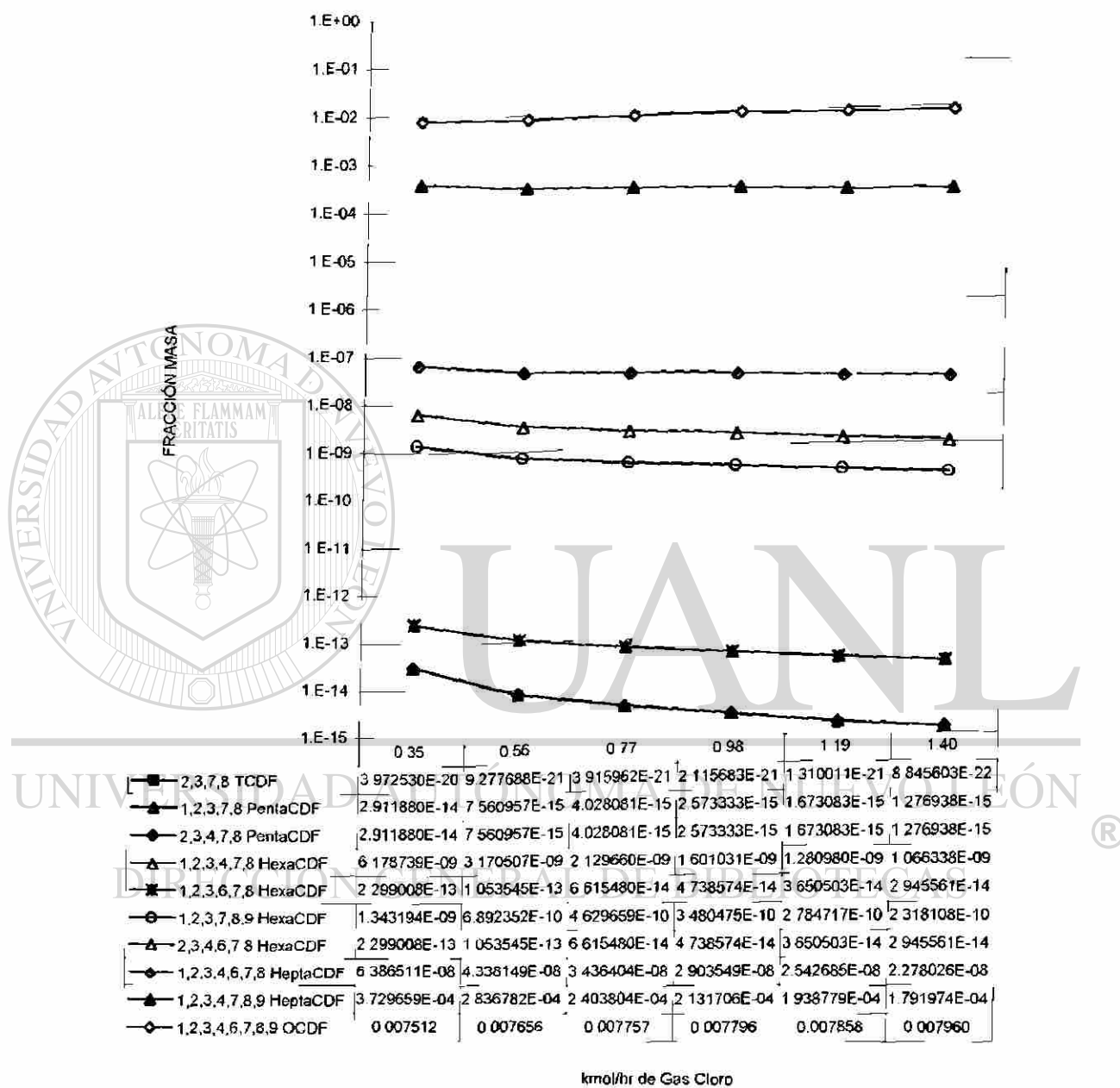


Figura 7.28 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 250 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDDs A 250°C Y DIFERENTES kmol/hr  
DE GAS CLORO

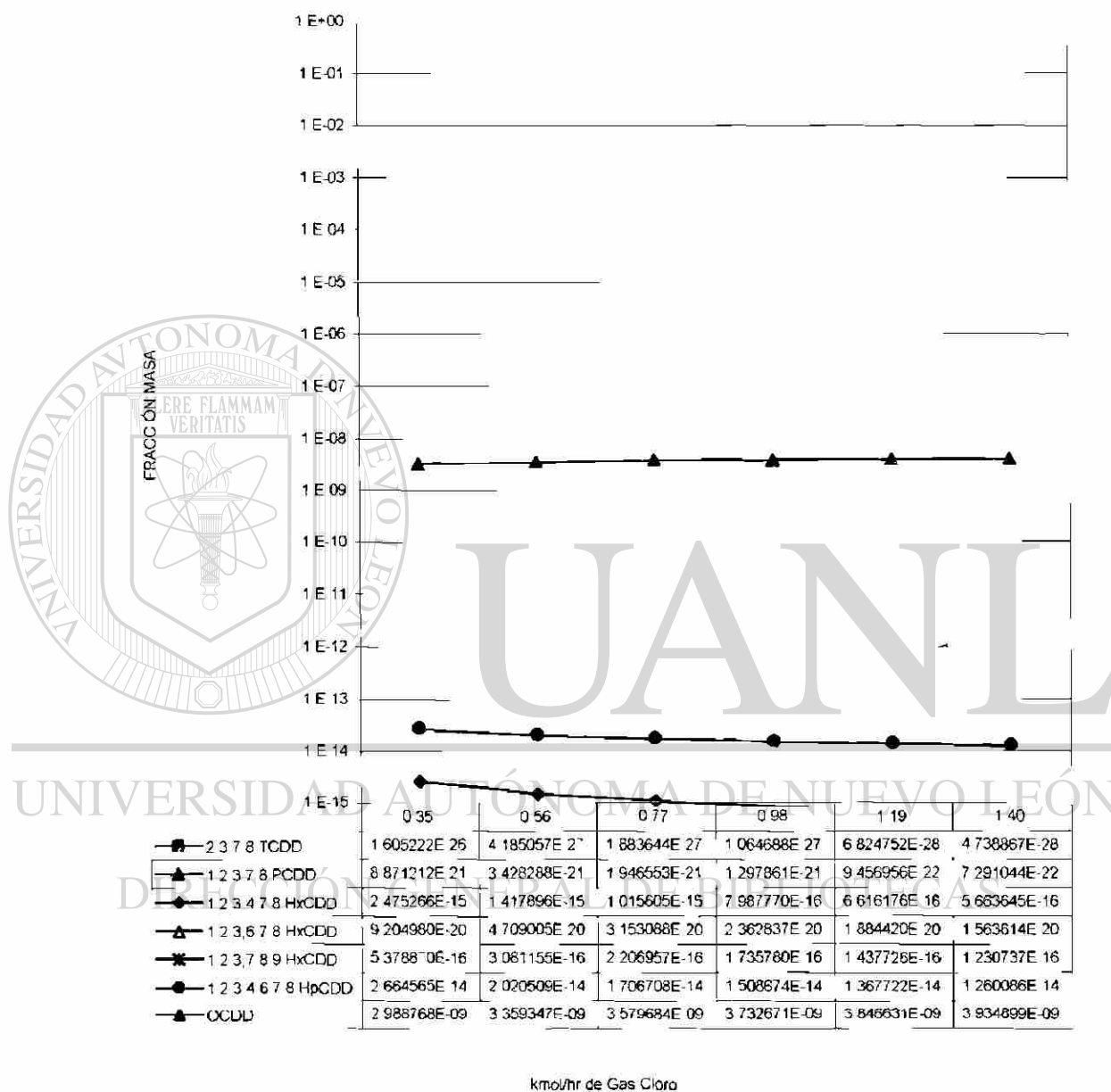


Figura 7.29 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 250 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 370°C Y DIFERENTE kmol/hr DE GAS CLORO

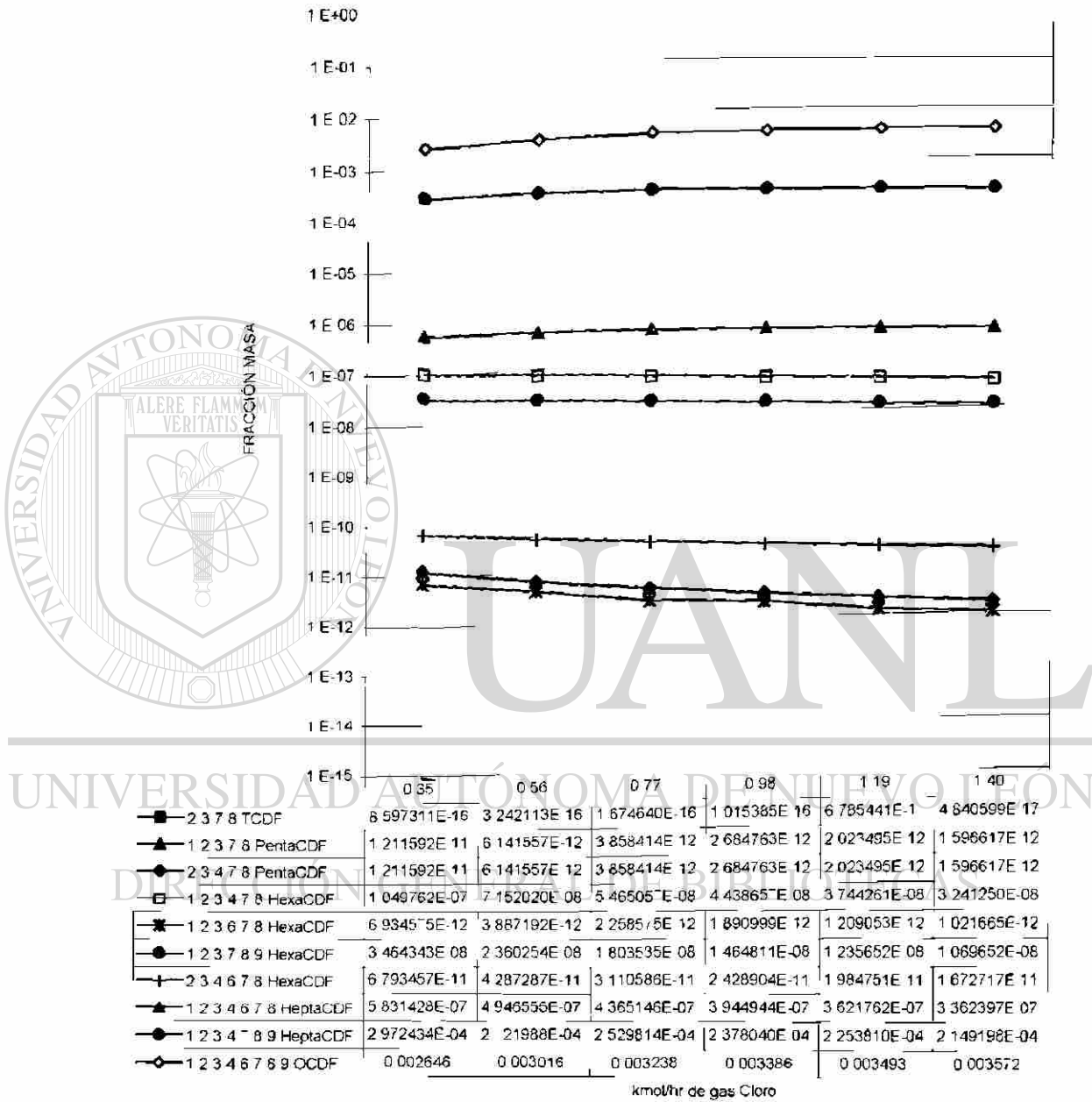


Figura 7.30 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 370 C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDDs A 370°C Y DIFERENTES kmol/hr DE GAS CLORO

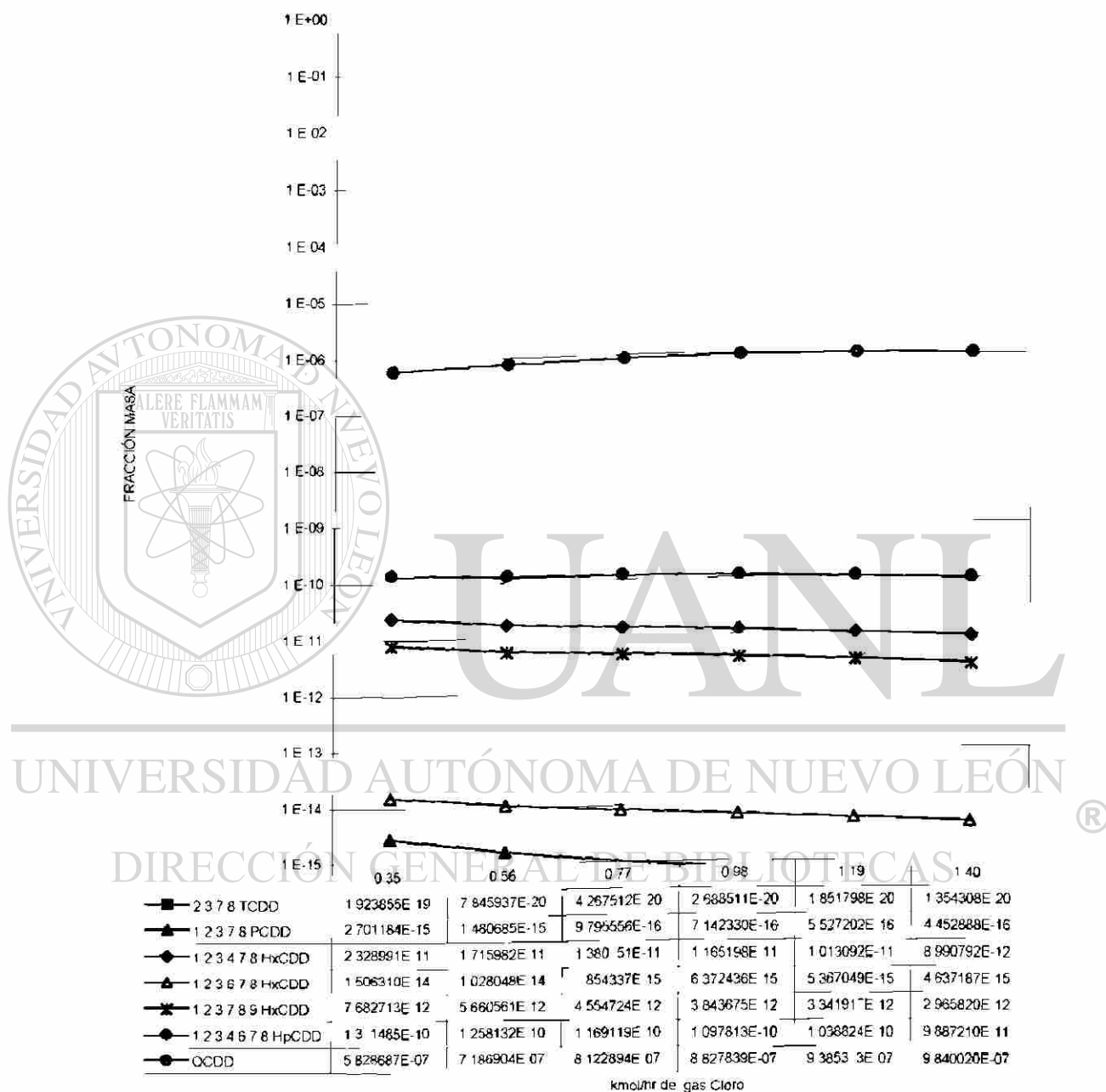


Figura 7.31 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 370 C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 550°C Y DIFERENTE FLUJO DE GAS CLORO

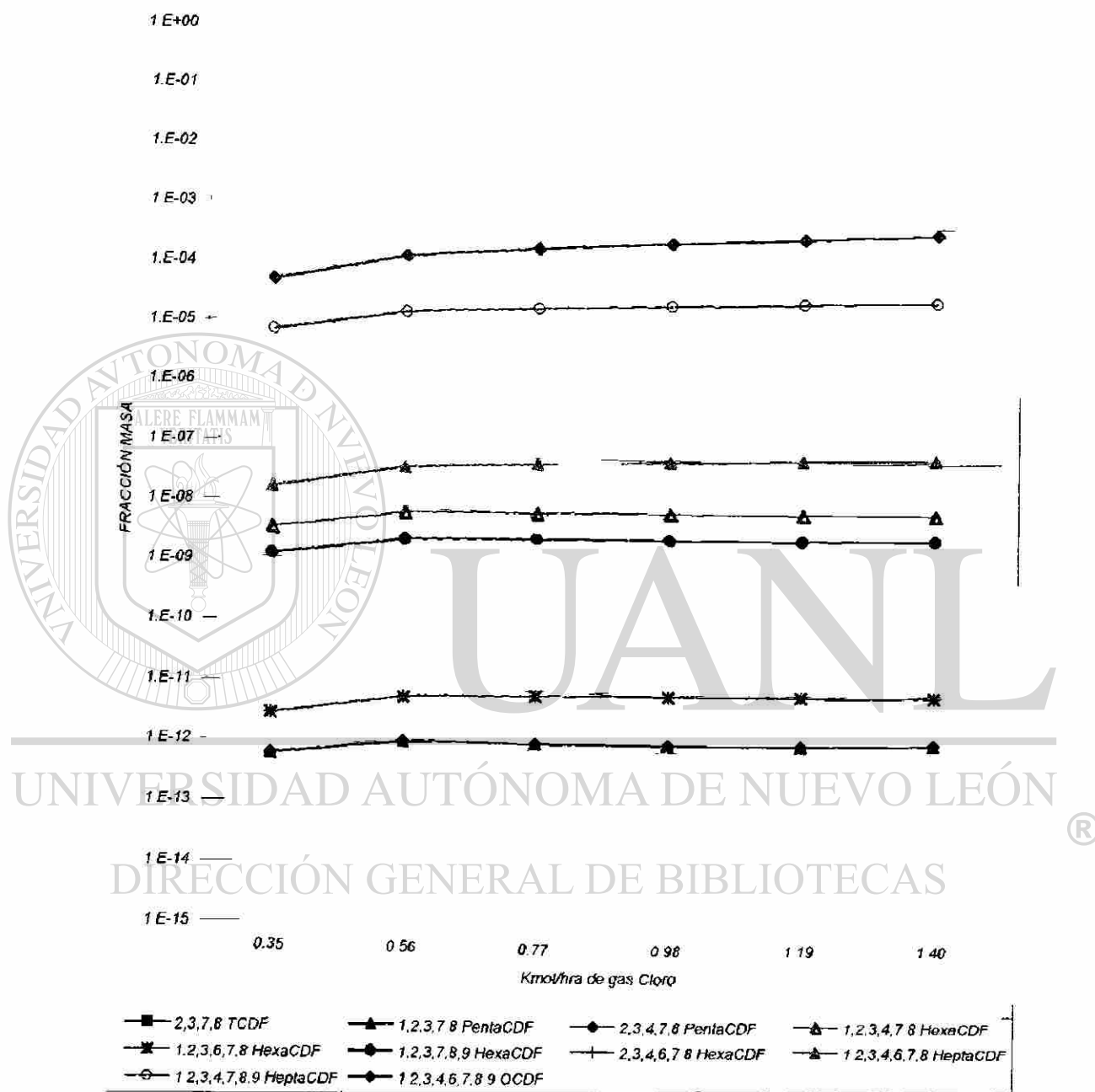


Figura 7.32 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 550 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.



COMPARACIÓN DE PCDDs A 550°C Y DIFERENTES kmol/hra  
DE GAS CLORO

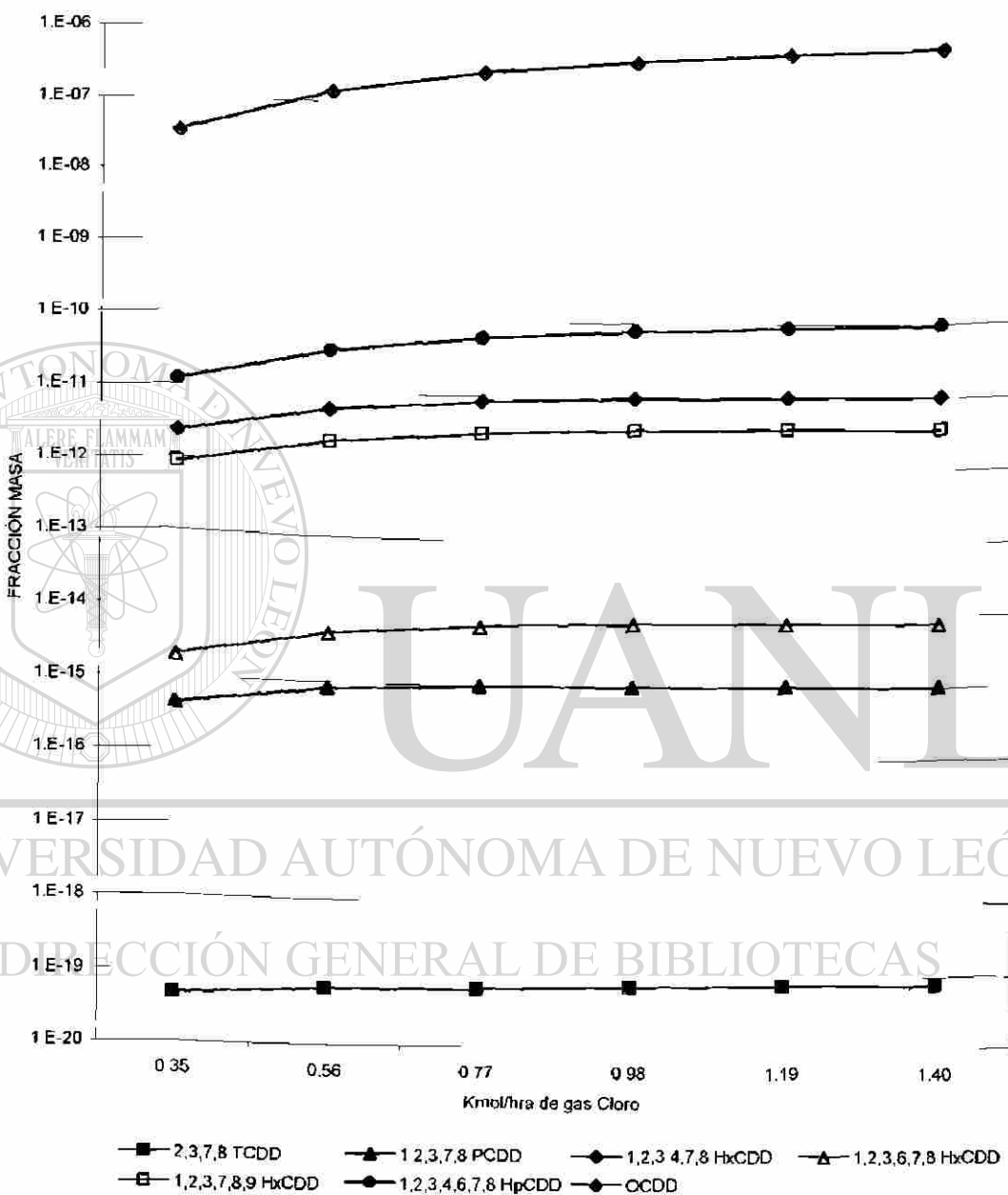


Figura 7.33 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 550 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 610°C Y DIFERENTE kmol/hr  
DE GAS CLORO

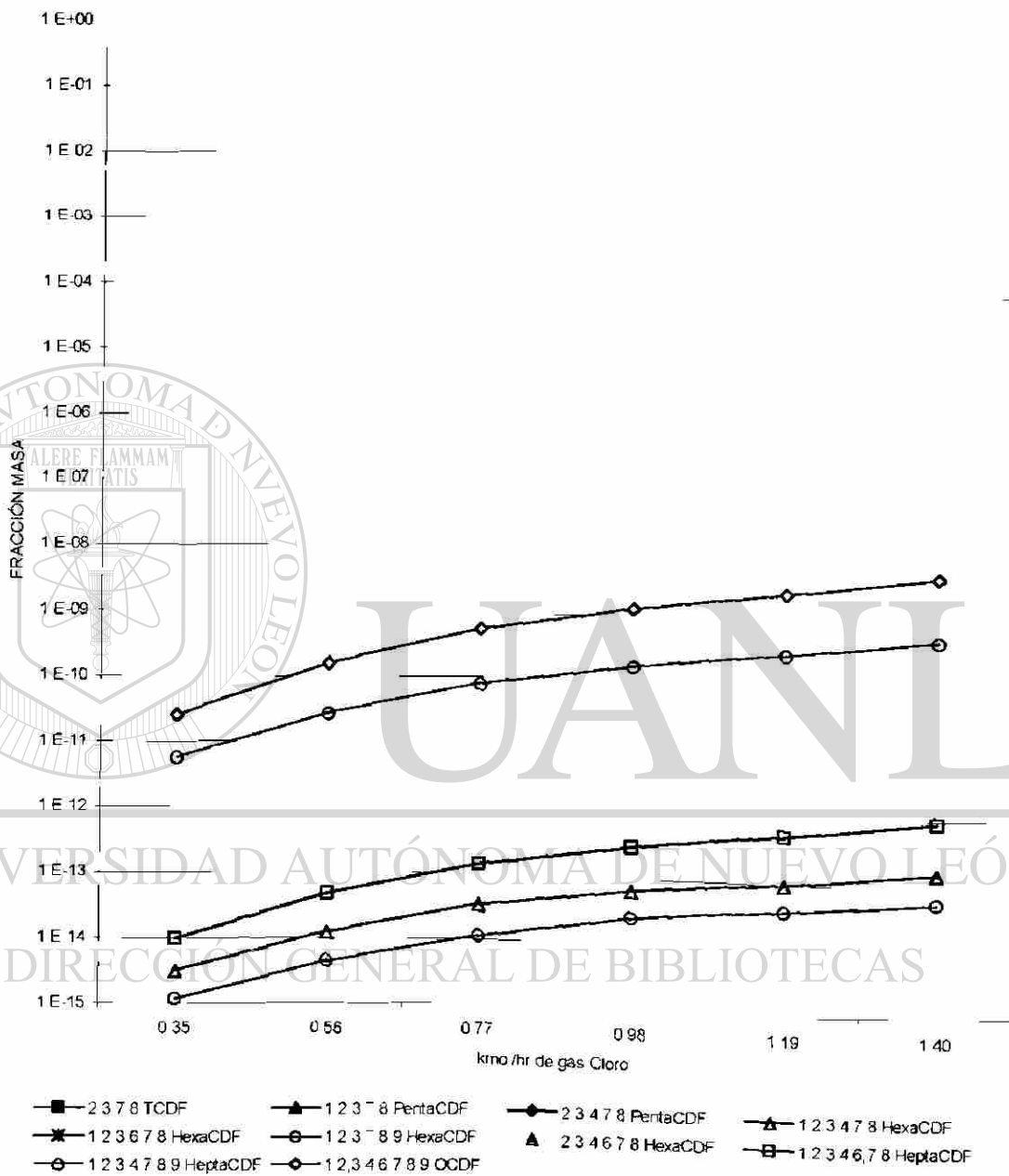


Figura 7.34 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 610 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

COMPARACIÓN DE PCDDs A 610°C Y DIFERENTES kmol/hr  
DE GAS CLORO

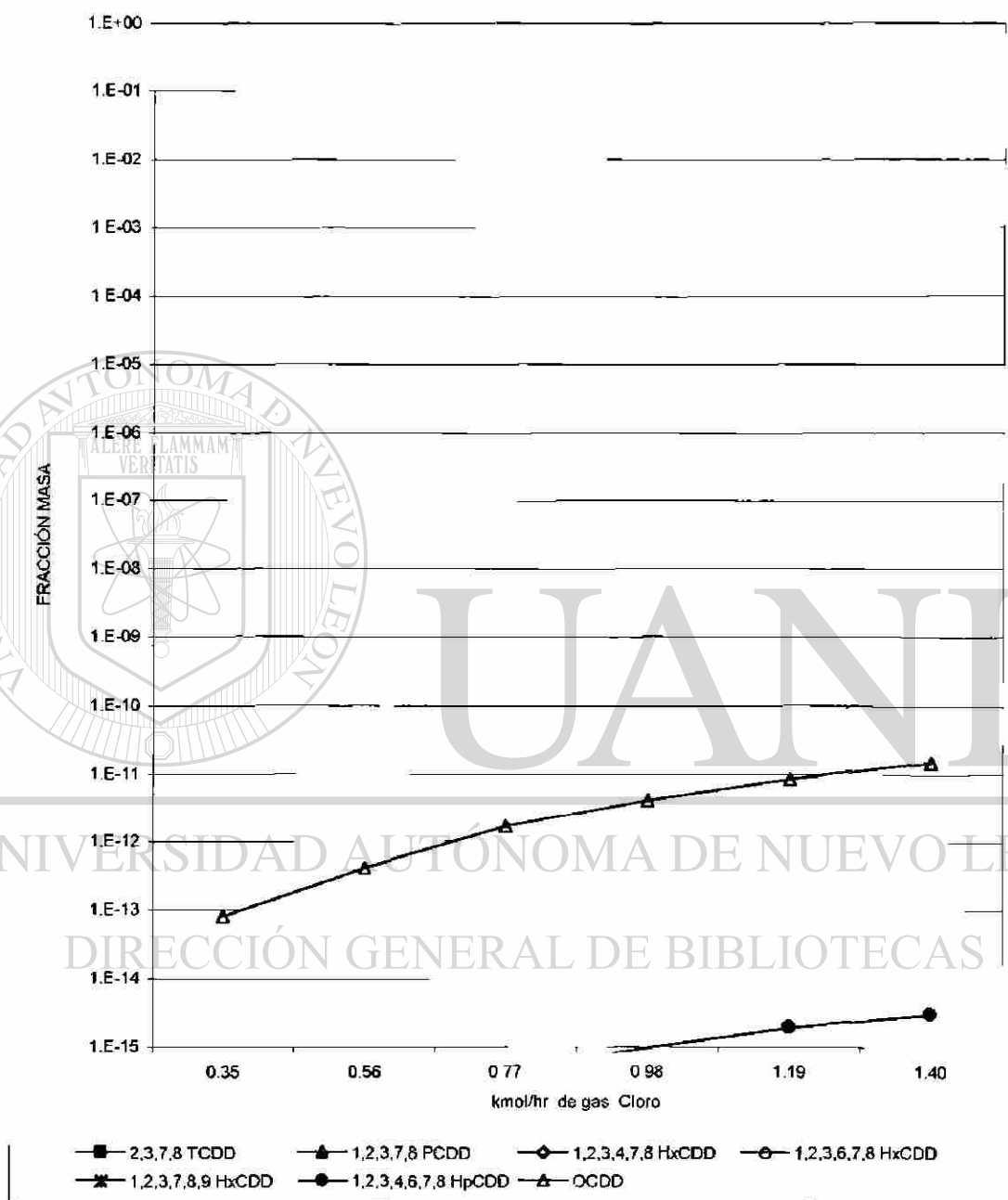


Figura 7.35 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 610 C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.

## CAPITULO 8

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 8.1 CONCLUSIONES

- Se determina la dificultad de detección de los precursores de las dioxinas en las materias primas, siendo evidente la necesidad de disponer de equipos con un mayor poder de resolución.
- La alimentación y las condiciones de operación son de principal importancia para la reducción de las dioxinas, lo cual ya había sido mencionado por Buekens<sup>(29)</sup> en el año 2001. En nuestro caso el flujo de aire utilizado en la planta industrial es mucho muy grande (6,600 Nm<sup>3</sup>/hr.), lo cual evita la formación de dioxinas (PCDD/Fs), siendo esto solo factible si se disminuye el flujo de aire (aproximadamente 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr), por lo cual se debe evitar canalizaciones del aire en el proceso, es decir, áreas en las cuales haya una deficiencia de aire. Según las consideraciones del presente trabajo.
- Se determina que las propiedades termodinámicas utilizadas son adecuadas debido a que se comprueba la mayor factibilidad termodinámica de formación de los PCDFs a los PCDDs, reportado por

Thompson<sup>(25)</sup> en 1994, Spencer<sup>(22)</sup> en 1997, Zaytsev<sup>(23)</sup> en 1998 y Kasay<sup>(5)</sup> en el año 2001.

- Se determinó el efecto de aumentar la concentración de cloro, en el sistema, dándonos un panorama más específico con respecto a las consecuencias (según las consideraciones de este trabajo) de aumentar la cantidad de chatarra contaminada con plásticos, pinturas, etc., siendo esto a temperaturas mayores de 550°C.
- Se determinó el efecto de aumentar o disminuir el flujo de aire, ya que teniendo más aire y por lo tanto oxígeno disponible la combustión se puede llevar a cabo bajo mejores condiciones, siendo posible que incluso no haya factibilidad termodinámica de formación de estos compuestos tóxicos (PCDD/Fs), teniendo en cuenta las consideraciones del presente trabajo.
- Se desarrolló una metodología para la simulación de formación de dioxinas (PCDD/Fs) aplicable a procesos reales.

## 8.2 RECOMENDACIONES

Las siguientes recomendaciones son de gran importancia para ampliar el conocimiento sobre el comportamiento de las dioxinas.

- En el presente trabajo se analizaron dioxinas en fase gas, es conveniente incluir el análisis de dioxinas adsorbidas (fase condensada) en partículas finas sólidas.
- También se sugiere ampliar el número de compuestos analizados.

El proceso de sinterizado en el HY-RECOVERY es complejo, debido a que se tiene que el campo del oxígeno, la distribución del aire y el flujo a través de la

línea de sinterizado no está definido. Además de que el frente de sinterizado (calentamiento) gradualmente se mueve hacia abajo, provocando que haya una variabilidad en la porosidad y composición (el coque es consumido, la cal se transforma en óxidos complejos, la hematita es parcialmente reducida, sales y metales pesados son volatizados).

- Se recomienda hacer un análisis de proceso, (teniendo ya las propiedades alimentadas en fase condensada) considerando varios reactores, es decir, considerar que la cama a sinterizar se divide en capas, teniendo que las concentraciones obtenidas en gas de la capa anterior sean consideradas en la siguiente capa. Teniéndose que hacer consideraciones acerca del flujo de aire en dicha capa conforme se efectúa las reacciones y el cambio en la porosidad.
- Hacer un estudio acerca de la evolución de la porosidad con la temperatura y las características de la materia prima utilizada en el proceso, lo cual ayudara a tener una mejor base sobre las consideraciones en el flujo de aire del punto anterior.

■ Hacer mediciones directas de dioxinas (PCDD/Fs), considerando los puntos anteriores, lo cual nos ayudará a determinar si se cumplen además de las condiciones termodinámicas (en caso de que esto suceda), el tiempo de reacción para su formación.

- Determinar la cinética de formación de estos compuestos en dicho proceso, lo cual permitirá predecir su formación bajo las condiciones del proceso, evitando la necesidad de hacer más mediciones y además de hacerse las modificaciones necesarias (aumentar el flujo de aire, temperatura o disminuir el contenido de chatarra contaminada con pinturas, plásticos con el fin de disminuir la cantidad de cloro presente), para evitar la formación de dichos compuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1].- EPA Dioxin Reassessment, Health Assessment, Volume III, Sources  
<http://www.cas.com/dioxh94.htm>
- [2].- Baker, John I. and Hites R. A. Is the Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation. *Environmental Science & Technology*, **34** [14], pp. 2879-2885 (2000).
- [3].- Quaß, Ulrich, Emissions of dioxins and furans from metallurgical processes: Iron ore Sintering and Secondary Zinc Production. Información Internet.
- [4].- The Lovar Foundation for the protection of the environment, "Dioxin", Iron and steel production, p.68-69, 73-76, 1998.
- [5].- Kasay, E. Aono E.; Tomita, Yukio; Takasay, Makoto; Shiraishi, N.; Kitano, S. Macroscopic Behaviors of Dioxins in the Iron Ore Sintering Plants, *ISIJ International*, **41** [1], p.86-92 (2001),
- [6].- Buekens, A.; Stieglitz, L.; Hell, K.; Huang, H. Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry, *Chemosphere*, **42**, pp.729-735(2001),
- [7].- HYLSA, S.A. de C.V. Reporte interno.  
Comunicación privada a la FIME-UANL Agosto 2000.
- [8].- Vernon J. F.; Janice K; Huwe, R.G.; Zayiskie. Chlorinated Dibenzop-dioxin and Dibenzofuran Concentrations in Beef Animals from Feeding Study. *J. Agric. Food Chem.* **48**, p.6163-6173(2000),
- [9].- Quaß, M. U. Emissions of dioxins and furans from metallurgical processes: Iron Ore Sintering and Secondary Zinc Production. Información Internet.
- [10].- Donald E.; Tillitt, R. W.; Gale, Jhon C.; Meadows, S.J.; Bursian, R. J. Aulerich. Dietary Exposure of Mink to Carp from Saginaw Bay. 3.Characterization of Dietary Exposure to Planar Halogenated Hydrocarbons, Dioxin Equivalents, and Biomagnification. *Environmental Science & Technology*, **30**[1] p.283-291,(1996).
- [11].- Thornton, Joe. Conseguir la dioxina cero. Una estrategia de emergencia para la eliminación de dioxina, 1994.

- [12].- Kishimoto, A.; Oka, T.; Yoshida, K.; Nakanishi, J. Cost Effectiveness of Reducing Dioxin Emissions from Municipal Solid Waste Incinerators in Japan. *Environmental Science & Technology*, **35** [14], p. 2861-2866(2001).
- [13].- Lino, F.; Tsuchiya, K.; Imagawa, T.; Gullett, B.K. An Isomer Prediction Model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from Municipal Waste Incinerators. *Environmental Science & Technology*, **35** [15], p. 3175-3181 (2001).
- [14].- Milligan, Michael S.; Altwicker, E.R. Chlorophenol Reactions on Fly Ash.1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science & Technology*, **30** [1], p. 225-229(1996).
- [15].- Cains, P.W.; McCausland, L.J.; Fernandes, A.R.; Dyke, P. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Formation in Incineration: Effects of Fly Ash and Carbon Source. *Environmental Science & Technology*, **31**[3], p. 776-786(1997).
- [16].- Brzuzy, Louis P.; Hites, Ronald A. Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science & Technology*, **30**[6], p.1797-1804(1996).
- [17].- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos  
[http://www.cas.com/epa/exposure/part1\\_v1.htm](http://www.cas.com/epa/exposure/part1_v1.htm)
- [18].- Lee, Robert G.M; Jones, Kevin C. Gas-Particle Partitioning of Atmospheric PCDD/Fs: Measurements and Observations on Modelling. *Environmental Science & Technology*, **33**[20], p.3596-3604(1999).
- [19].- Spencer, P. J. and Neuschütz, D. Thermodynamic Conditions for the Formation of Dioxin. *Chem. Eng. Technol*, **15**, p.119-123 (1992).
- [20].- Shaub, W.M. Procedure for estimating the heats of formation of aromatic compounds: chlorinated benzenes, phenols and dioxins. *Thermochem. Acta*, **55** , p.59-73(1982).
- [21].- Saito, N.; Fuwa, A. Prediction for thermodynamics function of dioxins for gas phase using semi-empirical molecular orbital method with PM3 hamiltonian, *Chemosphere*, **40**, p.131-145(2000).
- [22].- Eriksson, G.; Spencer, P.; Neuschütz, D. Comparison of thermochemically calculated and measured dioxin contents in the off-gas of a sinter plant.



- Electrochemical Society Proceedings, 97[39], p.278-287(1997).
- [23].- Zaytsev, A. K; Leontiev, Leopold I.; Yusfin, Yulian S.; Belov, Gleb V.; Iorish, Vladimir S. On Principles of Thermodynamic Modelling of Dioxins Formation and Behaviour in Thermal Processes. *Organohalogen Compounds*, 36, p. 197-200(1998).
- [24].- Gurvich, L.; Vertz, V.; Iorish, Vladimir S. Thermodynamic Properties of Individual Substances. Fourth Edition in 5 volumes, Chemosphere Pub Co. NY,L, vol. 1 in 2 parts,1989.
- [25].- Thompson, D. Thermodynamic Considerations in Dibenzodioxin and Dibenzofuran Formation: Concentrations of Chlorinated Dioxins and Furans in Model Fuel rich Combustion Gases. *Chemosphere*, 29 [12], p.2583-2595(1994).
- [26].- Benson, S.W. Thermochemical Kinetics, second Ed. Wiley, New York, 1976.
- [27].- Shaub, Walter M. Procedure for estimating the heats of formation of aromatic compounds: chlorinated benzenes, phenols and dioxins. *Thermochimica Acta* 55 pp.59-73(1982)
- [28].- Kasay, E.; Hosotani, Y.; Kawaguchi, T.; Nushiro K. and Aono, T. Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process. *ISIJ International*, 41[1], p.93-97(2001).
- [29].- Buekens, A.; Stieglitz, L.; Hell, K.; Huang, H.; Segers, P. Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere*, 42, p.729-735(2001).
- [30].- Pirard, C; Xhrouet, C. and Pauw, Edwin. De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans on Fly Ash from Sintering Process. *Environmental Science & Technology*. 35 [8], p.1615-1623(2001).
- [31].- HYLSA. Comunicación privada. Pablo Arreola Noviembre 1999.
- [32].- Tysklind, M.; Söderström, R. C.; Hågerstedt ,L-E.; Burström, E. PCDD and PCDF emissions from scrap metal melting processes at a steel mill. *Chemosphere* 19(1-6), p.705-710 (1989).
- [33].- Umweltbundesamt. Determination of requirements to limit emissions of dioxins and furans. Report from the Working Group of the Subcommittee

- Air/Technology of the Federal Government/federal States Emission Control Committee, Berlin, Germany (1996).
- [34].- The Lovar Foundation for the protection of the environment. Dioxin, Iron and steel production, 1998.
- [35].- Journal of Chromatography, 389 p.127-137,1987.
- [36].- Skoog, Douglas A.; West, Donald M. Análisis instrumental. Segunda Edición, Mc Graw Hill, 1989.
- [37].- Okamoto, Y. and Tomonari, M. Formation Pathways from 2,4,5-Trichlorophenol (TCP) to Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDDs):An ab Initio Study. J.Phys.Chem.,103, pp.7686-7691. (1999).
- [38].- Froese. K.L and Hutzinger, Otto. Polychlorinated Benzene, phenol, Dibenzop-dioxin and Dibenzofuran in heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene. Environmental Science & Technology, 30 [3], p 998-1008 (1996).
- [39].- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). Información Internet (Volumen 2, Capítulo 3)
- [40].- Addink, R.; Govers, Harrie A.J. and Olie, Kees. Isomer Distributions of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans formed during De Nova Synthesis on Incinerator Fly Ash. Environmental Science & Technology, 32 [13], p.1888-1893 (1998).
- [41].- Cairns, P.W.; Mccausland, Linda J.; Fernandes, A.R. and Dicke, P. Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans formation in Incineration: Effects of Fly ash and carbon Source. Environmental Science & Technology, 31[3], p.776-786 (1997).
- [42].- Takasuga, T.; Makino, T.; Tsubota, K. and Takeda, Nobuo. Formation of Dioxins (PCDD/Fs) on fly ash as a catalyst and relation of chlorine sources. Organohalogen Compounds, 36, p. 321-324 (1998).
- [43].- HYLSA, S.A. de C.V. Comunicación privada. Dr. Carlos Javier Lizcano Zulaica, Noviembre 2000.
- [44].- Dorofeeva, Olga V.; Iorish, Vladimir S. and Moiseeva, Natalia F. Thermodynamic Properties of Dibenzop-dioxin, Dibenzofuran and their Polychlorinated Derivatives in the Gaseous Phase. 1. Thermodynamic

Properties of Gaseous Compounds. J. Chemical Engineering Data, 44, pp.516-523(1999).

- [45].- Maron, Samuel H. y Prutton, Carl F. Fundamentos de Fisicoquímica, LIMUSA, 1980.
- [46].- Berchtold, F. Rordorf, Prediction of vapour pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated Dibenzo-p-dioxins and fifty dibenzofurans by a vapour pressure correlation method, Chemosphere, 18, pp.783-788(1989).
- [47].- Reid, Robert C.; Prausnitz, John M.; Sherwood, Thomas K. The properties of gases and liquids, Third Edition, Mc Graw Hill, 1977.
- [48].- Hougen, O. A.; Watson, K.M.; Ragatz. R.A. Principios de Procesos Químicos. Editorial Reverte, Primera Edición, 1980.
- [49].- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Cuarta Edición, Mc Graw Hill, 1989
- [50].- ASPEN PLUS™ 9.3-1, 1998; Programa Termodinámico, Compañía ASPEN.
- [51].- Rordorf, B.F.; Thermodynamic and thermal properties of polychlorinated compounds: the pressures and flow tube kinetics of ten dibenzo-para-dioxines. Chemosphere, 14, pp.885-892(1985).
- [52].- The 17<sup>th</sup> Regulation for Implementation of the Federal Emission Protection Law (17.BImSchV)., Anhang BGBl, I.S. 2545,2832, Vol.23.11.1990.

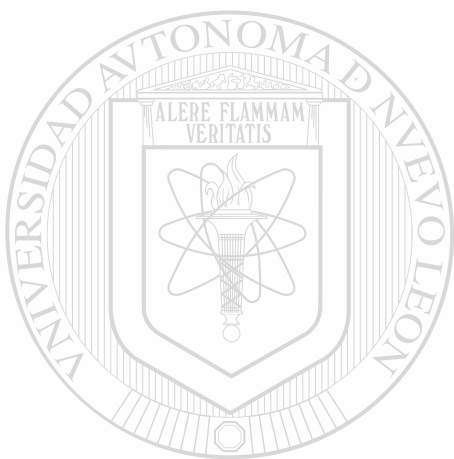
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Factores de toxicidad equivalente para las dioxinas, según USEPA	10
4.1	Incrementos $\Delta$ para anillos, para determinar $T_c$ y presión $P_c$ .	34
6.1	Porcentaje en peso de los diferentes compuestos analizados.	62
6.2	Porcentajes en peso de los elementos detectados en las muestras de aceite quemado.	63
6.3.	Material utilizado en la corrida normal del proceso a escala industrial	63
6.4	Cálculo de masa (kg) de los elementos a considerar (C, Cl, H, O) de la materia utilizada, en corrida normal a escala industrial, considerando un 1% de aceite quemado en la escama de molino	64
6.5	Cálculo del número de kmol de los elementos a considerar (C, Cl, H, O) de la materia utilizada, en corrida normal a escala industrial, considerando un 1% de aceite quemado en la escama de molino	64
6.6	Cantidad en kmol obtenidas de los análisis de materia prima, considerando las cantidades de materia prima utilizados en el proceso a escala industrial	65
6.7	Cantidad en kmol obtenidas de los análisis de materia prima, considerando las cantidades de materia prima utilizados en el proceso a escala industrial con un flujo de aire de 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr	67
7.1	Algunos de los compuestos analizados en las materias utilizadas en el proceso HY-RECOVERY (micropelet, escama	69

de molino, etc.) por Cromatografía de gases con detector de masas.

- 7.2. Descripción de clave utilizada para dioxinas (PCDD/Fs). 78



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ÍNDICE DE FIGURAS

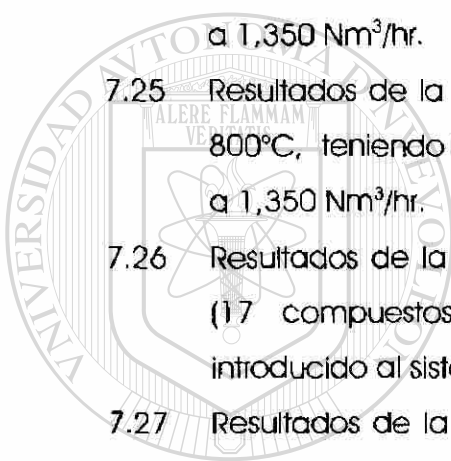
Figura	Descripción	Página
2.1	Presencia de dioxinas en materias primas y después del proceso de transformación	14
2.2	Formación de dioxinas a partir de precursores clorados	15
2.3	Formación de Dioxinas y/o precursores a partir de orgánicos y donadores de cloro	16
2.4	Formación de dioxinas por "de novo síntesis"	17
3.1	Colección de finos de mineral, polvo de HEA, escama de molino) y polvo de decapado.	19
3.2	Obtención de la mezcla de polvos de horno eléctrico, escama de molino, polvo de decapado, y finos de mineral de hierro	20
3.3	Diagrama de una planta de sinterizado para el proceso HY-RECOVERY	22
3.4	Reducción del sinter y remoción de metales pesados (Zn, Pb, Cd)	23
3.5	Esquema de proceso de Aceración en Horno Eléctrico de Arco	24
3.6	Proceso de colada continua	25
4.1	Energía total de Gibbs en relación con la coordenada de reacción	31
5.1	Ejemplo de diagrama e flujo en ASPEN PLUS™	43
5.2	Ejemplo de una corrida de otro proceso en el cual se alimenta etano y se produce etileno e hidrógeno.	45
6.1	Materia prima alimentada	49
6.2	Cromatógrafo modelo Varian Saturn 3400 cx	49
6.3.	Mezclador	50
6. 4	Reactor utilizado para la sinterización de las mezclas	50

6.5	Alimentación de la cama de sinterizado para protección de las barras de acero al carbono del reactor	51
6.6	Reactor de sinterizado, en el que se muestran las barras de acero al carbono.	51
6.7	Alimentación de la mezcla conteniendo micropellet, escama de laminación, finos de sinter, cal viva, coque fino y agua	52
6.8	Alimentación de la capa de coque	52
6.9	Esquema de cama de sinterizado	53
6.10	Esquema de colocación de los termopares	53
6.11	Inicio de quema y termopar No.1	54
6.12	Diagrama del equipo en planta piloto, para la realización de las pruebas para obtención de perfiles de temperaturas	55
6.13	Extracción de sinter producido	55
6.14	Sinter producido	56
6.15	Diagrama de flujo del reactor de sinterización	60
6.16	Ejemplo del resultado de la simulación en ASPEN PLUS™ de la formación del 2,3,7,8 TCDD a diferentes flujos de aire saturado(600, 650, 800, 850 y 1000 Nm <sup>3</sup> /hr)	61
<hr/>		
7.1	Cromatograma en el cual no se observa ningún compuesto analizado (Tabla 7.1)	69
7.2	Espectro Infrarrojo de los finos de sinter,	70
7.3	Espectro Infrarrojo de polvo de horno eléctrico de arco	71
7.4	Perfil de temperatura de la primer prueba	73
7.5	Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la primer prueba en la planta piloto	73
7.6	Perfil de temperatura de la segunda prueba	74
7.7	Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la segunda prueba en la planta piloto	74
7.8	Perfil de temperatura de la tercer prueba	75
7.9	Esquema de la localización de los termopares tipo K, durante la realización de la tercer prueba en la planta piloto	75

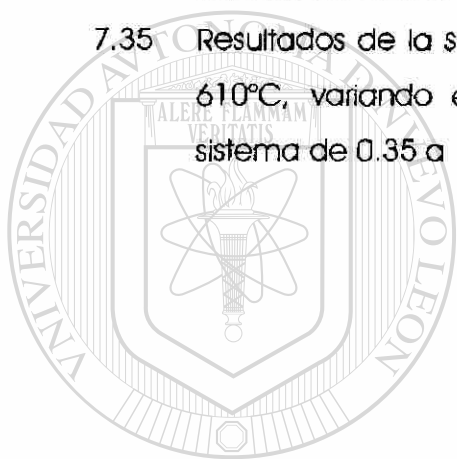
7.10	Perfil de temperatura de las tres pruebas	76
7.11	Perfil de presión y temperatura medidos en la caja de viento del equipo utilizado en planta piloto	76
7.12	Ejemplo del resultado de la simulación de la formación de dioxinas con las condiciones (flujo de aire, 6600 Nm <sup>3</sup> /hr de aire) que se tienen en la planta a escala industrial.	79
7.13	Resultados de la simulación de la formación del 2,3,7,8 TCDF disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	82
7.14	Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,7,8 PCDF, disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	83
7.15	Resultados de la simulación de la formación del 2,3,7,8 TCDD disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	84
7.16	Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,7,8 PCDD, disminuyendo el flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	85
7.17	Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr	86
7.18	Resultados de la simulación de la formación del 1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	87
7.19	Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 250°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr..	88
7.20	Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 250°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm <sup>3</sup> /hr.	89
7.21	Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a	90



- 370°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr.
- 7.22 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 370°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. 91
- 7.23 Resultados de la simulación de la formación de CO y CO<sub>2</sub> a 370°C, teniendo flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. 92
- 7.24 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 800°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. 93
- 7.25 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 800°C, teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 a 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. 94
- 7.26 Resultados de la simulación de la formación de los PCDD/Fs (17 compuestos analizados) teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 950 Nm<sup>3</sup>/hr. 95
- 7.27 Resultados de la simulación de la formación de los PCDD/Fs (17 compuestos analizados) teniendo un flujo de aire introducido al sistema de 1,350 Nm<sup>3</sup>/hr. 96
- 
- 7.28 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 250°C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol//hr. 98
- 7.29 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 250°C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 99
- 7.30 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 370°C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 100
- 7.31 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 370°C, variando el flujo de gas cloro (Cl<sub>2</sub>) introducido al



- sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr.
- 7.32 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 550°C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 102
- 7.33 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 550°C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 103
- 7.34 Resultados de la simulación de la formación de los PCDFs a 610°C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 104
- 7.35 Resultados de la simulación de la formación de los PCDDs a 610°C, variando el flujo de gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) introducido al sistema de 0.35 a 1.40 kmol/hr. 105



# UANL

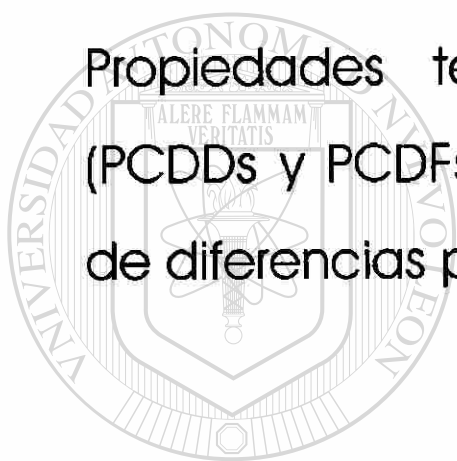
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## ANEXO A

Propiedades termodinámicas para dioxinas  
(PCDDs y PCDFs) determinadas por el método  
de diferencias por Olga V. Dorofeeva



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ANEXO A

Propiedades termodinámicas para PCDDs determinadas por el método de diferencias por Olga V. Dorofeeva<sup>(44)</sup>.

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DHF (298)kJ/(mol)	S	Cp - J/K mol											
				298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1500 K		
-	DD	-59.2	407.38	180.044	181.185	239.06	287.106	325.389	380.39	417.066	442.65	461.051	468.326		
1	MCDD	89.8	436.715	195.434	196.571	253.763	300.698	337.819	390.643	425.437	449.475	466.645	473.406		
2	MCDD	-89.8	436.715	195.434	196.571	253.763	300.698	337.819	390.643	425.437	449.475	466.645	473.406		
1.2	DCDD	-111.6	464.72	210.824	212.0628	268.49234	314.29907	350.27181	400.92244	433.78559	456.28196	472.22456	478.47302		
1.3	DCDD	116.1	466.037627	210.99536	212.12509	268.52826	314.31798	350.26403	400.90404	433.81335	456.30396	472.24197	478.48869		
1.4	DCDD	119.3	466.554271	211.57825	212.70564	268.96888	314.64128	350.50702	401.05288	433.91417	456.3767	472.29705	478.53716		
1.6	DCDD	120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
1.7	DCDD	120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
1.8	DCDD	-120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
1.9	DCDD	120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
2.3	DCDD	111.6	464.72	210.9319	212.06281	268.49234	314.29907	350.27181	400.92244	433.78559	456.28196	472.22456	478.47302		
2.7	DCDD	120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
2.8	DCDD	-120.4	466.05	210.824	211.957	268.466	314.29	350.249	400.896	433.808	456.3	472.239	478.486		
1.2.3	TrnCDD	-138	492.9012	226.72984	227.85035	283.36321	327.94027	362.67978	411.11769	442.14639	463.09678	477.80944	483.54465		
1.2.4	TrnCDD	149.9	404.3775	227.13463	228.25352	283.67751	328.1856	362.87478	411.24782	442.23847	463.16495	477.86154	483.59089		
1.2.6	TrnCDD	142.2	496.715	226.1061	227.23719	283.14266	327.87293	362.65619	411.12256	442.20141	463.14304	477.84744	483.57898		
1.2.7	TrnCDD	-142.2	496.715	226.1061	227.23719	283.14266	327.87293	362.65619	411.12256	442.20141	463.14304	477.84744	483.57898		
1.2.8	TrnCDD	-142.2	496.715	226.1061	227.23719	283.14266	327.87293	362.65619	411.12256	442.20141	463.14304	477.84744	483.57898		
1.2.9	TrnCDD	142.2	496.715	226.1061	227.23719	283.14266	327.87293	362.65619	411.12256	442.20141	463.14304	477.84744	483.57898		
1.3.6	TrnCDD	146.7	495.372627	226.36536	227.51109	283.23126	327.90998	362.69463	411.15704	442.18435	463.12896	477.83597	483.56869		
1.3.7	TrnCDD	146.7	495.372627	226.36536	227.51109	283.23126	327.90998	362.69463	411.15704	442.18435	463.12896	477.83597	483.56869		

Continuación....

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	Dhf (298 J/K mol)	S (298 J/K mol)	Cp = J/K mol										
				298.15 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1400 °K	1500 °K	
1.3.6	Tri-CDD	-146.7	498.372627	226.38536	227.51109	283.23126	327.90998	362.69463	411.15704	442.18435	463.12896	477.83597	483.56869	
1.3.9	Tri-CDD	146.7	495.372527	226.38536	227.51109	283.23126	327.90998	362.69463	411.15704	442.18435	463.12896	477.83597	483.56869	
1.4.6	Tri-CDD	149.9	495.88927	226.96825	228.09164	283.67188	328.23328	362.93702	411.30588	442.28517	463.2017	477.89105	483.61718	
1.4.7	Tri-CDD	-149.9	495.88927	226.96825	228.09164	283.67188	328.23328	362.93702	411.30588	442.28517	463.2017	477.89105	483.61718	
1.7.8	Tri-CDD	-142.2	494.055	226.3219	227.44881	283.19534	327.89107	362.70181	411.17544	442.15659	463.10696	477.81856	483.55302	
2.3.7	Tri-CDD	142.2	494.055	226.3219	227.44881	283.19534	327.89107	362.70181	411.17544	442.15659	463.10696	477.81856	483.55302	
1.2.3.4	TCDD	167.2	521.2862	243.0044	244.1108	298.54553	341.80868	375.2804	421.44869	450.56028	469.94831	483.42127	488.63985	
1.2.3.7	TCDD	168.6	522.2362	242.11984	243.23635	298.06621	341.53227	375.10978	421.37069	450.51739	469.92178	483.40344	488.62465	
1.3.6.8	TCDD	181.6	524.72	241.604	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.3.7.8	TCDD	177.1	523.402373	241.54054	242.66672	297.83608	341.45509	375.11618	421.4204	450.52224	469.928	483.40959	488.63033	
2.3.7.8	TCDD	181.6	524.72	241.604	242.729	297.872	341.474	375.09	42.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.2.3.6	TCDD	168.6	522.2362	242.11984	243.23635	298.06621	341.53227	375.10978	421.37069	450.51739	469.92178	483.40344	488.62465	
1.2.3.8	TCDD	-168.6	522.2362	242.11984	243.23635	298.06621	341.53227	375.10978	421.37069	450.51739	469.92178	483.40344	488.62465	
1.2.3.9	TCDD	-168.6	522.2362	242.11984	243.23635	298.06621	341.53227	375.10978	421.37069	450.51739	469.92178	483.40344	488.62465	
1.2.4.6	TCDD	-180.5	523.7125	242.52463	243.63952	298.38051	341.7776	375.30478	421.50082	450.60947	469.98995	483.45554	488.67099	
1.2.4.7	TCDD	-180.5	523.7125	242.52463	243.63952	298.38051	341.7776	375.30478	421.50082	450.60947	469.98995	483.45554	488.67099	
1.2.4.8	TCDD	180.5	523.7125	242.52463	243.63952	298.38051	341.7776	375.30478	421.50082	450.60947	469.98995	483.45554	488.67099	
1.2.4.9	TCDD	-180.5	523.7125	242.52463	243.63952	298.38051	341.7776	375.30478	421.50082	450.60947	469.98995	483.45554	488.67099	
1.2.6.7	TCDD	-181.6	524.72	241.604	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.2.6.8	TCDD	-186.1	526.037627	241.66746	242.79128	297.90792	341.49291	375.10182	421.3836	450.57776	469.972	483.44441	488.66167	
1.2.6.9	TCDD	-189.3	526.554271	242.25035	243.37183	298.34854	341.81621	375.34421	421.53244	450.67858	470.04474	483.49949	488.71016	
1.2.7.8	TCDD	81.6	524.72	241.604	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	

Continuación....

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	Dhf (298)(kJ/mol)	S (298)(J/K mol)	Cp= J/K mol										
				298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1500 K	
1.2.7.9	TCDD	186.1	525.037627	241.66746	242.79128	297.90792	341.49291	375.10182	421.3836	450.67776	469.972	483.4441	488.66167	
1.2.8.9	TCDD	-181.6	524.72	241.504	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.3.6.9	TCDD	-184.8	525.236663	242.18689	243.30955	298.31262	341.79731	375.35139	421.55084	450.65082	470.02274	483.48208	488.69449	
1.3.7.9	TCDD	-181.6	524.72	241.504	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.4.6.9	TCDD	-81.6	524.72	241.504	242.729	297.872	341.474	375.109	421.402	450.55	469.95	483.427	488.646	
1.4.7.8	TCDD	-173.9	522.88573	240.95765	242.08617	297.39546	341.13179	374.87379	421.27156	450.42142	469.85926	483.35451	488.58164	
1.2.3.4.6	Penta-CDD	-197.8	550.6212	258.3944	259.4968	313.24853	355.40068	387.7104	431.70169	458.93128	476.77331	489.01527	493.71985	
1.2.3.4.7	Penta-CDD	-197.8	550.6212	258.3944	259.4968	313.24853	355.40068	387.7104	431.70169	458.93128	476.77331	489.01527	493.71985	
1.2.3.6.7	Penta-CDD	216.4	555.2088	256.58606	257.71346	312.40713	355.0168	387.56103	431.71275	458.9312	476.78518	489.03012	493.73437	
1.2.3.6.8	Penta-CDD	-220.9	556.526427	256.64952	257.77574	312.44305	355.03571	387.55385	431.69435	458.95896	476.80718	489.04753	493.75004	
2.3.6.9	Penta-CDD	-224.1	557.04307	257.29241	258.35629	312.88367	355.35901	387.79624	431.84319	459.05978	476.87992	489.10261	493.79863	
1.2.3.8	Penta-CDD	216.4	555.2.88	256.58606	257.71346	312.40713	355.0.68	387.56103	431.71275	458.9312	476.785.8	489.03012	493.734.7	
1.2.3.7.9	Penta-CDD	-220.9	556.526427	256.64952	257.77574	312.44305	355.03571	387.55385	431.69435	458.95896	476.80718	489.04753	493.75004	
1.2.3.8.9	Penta-CDD	216.4	555.2088	256.58606	257.71346	312.40713	355.0168	387.56103	431.71275	458.9312	476.78518	489.03012	493.73437	
1.2.4.6.7	Penta-CDD	204.5	563.7325	256.18127	257.31029	312.09283	354.77147	387.36603	431.58262	458.83912	476.71701	488.97802	493.68813	
1.2.4.6.8	Penta-CDD	-209	555.050127	256.24473	257.37257	312.12875	354.79038	387.35885	431.56421	458.86689	476.73901	488.99543	493.70379	
1.2.4.6.9	Penta-CDD	2.2.2	555.56677	256.82762	257.95312	312.56937	355.11368	387.60124	431.7.306	458.9677	476.81175	489.05051	493.75229	
1.2.4.7.8	Penta-CDD	204.5	553.7325	256.18127	257.31029	312.09283	354.77147	387.36603	431.58262	458.83912	476.71701	488.97802	493.68813	
1.2.4.7.9	Penta-CDD	209	555.050127	256.24473	257.37257	312.12875	354.79038	387.35885	431.56421	458.86688	476.73901	488.99543	493.70379	
2.4.8.9	Penta-CDD	-204.5	563.7325	256.18127	257.31029	312.09283	354.77147	387.36603	431.58262	458.83912	476.71701	488.97802	493.68813	
1.2.3.4.6.7	Hexa-CDD	248.4	585.4938	271.0615	272.22501	326.63081	368.33239	399.82041	441.88775	467.25931	483.56365	494.60629	498.79917	
1.2.3.4.6.8	Hexa-CDD	252.9	586.811427	271.54996	272.89729	326.66673	368.3513	399.81323	441.86934	467.28707	483.60565	494.6237	498.81483	

Continuación....

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DHF (298 kJ/mol)	S (298 J/K mol)	Cp = J/K mol										
				298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1500 K	
1 2,3,4,6,9	Hexa CDD	-256.1	587.32807	271.73785	272.86784	327.10735	368.6746	400.05562	442.01819	467.3879	483.67839	494.67878	498.86333	
2 3,4,7,8	Hexa CDD	249.4	585.4938	271.0915	272.22501	326.63081	368.33239	399.82.41	441.88775	467.2593	483.58365	494.60629	498.79917	
2 3,6,7,8	Hexa CDD	242.8	583.39	272.384	273.5.1	327.278	368.658	399.969	441.908	467.292	483.6	494.6.5	498.806	
1 2,3,6,8,9	Hexa CDD	254.7	584.8663	272.78879	273.90417	327.5923	368.90333	400.164	442.03813	467.38408	483.66817	494.6671	498.85224	
1 2,3,7,8,9	Hexa CD	242.8	583.39	272.384	273.501	327.278	368.658	399.969	441.908	467.292	483.6	494.615	498.806	
1 2,4,6,7,9	Hexa CDD	242.8	583.39	272.384	273.501	327.278	368.658	399.969	441.908	467.292	483.6	494.615	498.806	
1 2,4,6,7,9	Hexa-CDD	242.8	583.39	272.384	273.501	327.278	368.658	399.969	441.908	467.292	483.6	494.615	498.806	
2,4,6,8,9	Hexa-CDD	242.8	583.39	272.384	273.501	327.278	368.658	399.969	441.908	467.292	483.6	494.615	498.806	
2 3,4,6,7,8	Hepta C D	274.8	613.675	286.88944	288.01255	34.50168	381.97359	4.222838	452.083	475.620	2.49039847	500.191.7	503.87.8	
1 2,3,4,6,7,9	Hepta-CDD	286.7	615.1513	287.29423	288.41572	341.81598	382.21892	412.42338	452.21313	475.71219	490.46564	500.24327	503.91704	
2 4,6 9	O DD	3.4	642.6	303.64	304.273	3.6684	395.842	424.829	462.414	484.34	497.25	5.8.3	508.966	



Propiedades termodinámicas para PCDFs determinadas por el método de diferencias por Olga V. Dorofeeva<sup>(44)</sup>

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DHF (298)kJ/mol	S (298)kJ/mol	Cp = J/K mol											
				298.15 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1400°K	1500 °K		
DF		55.297	381.6006	163.6501	164.751	220.833	267.5475	304.7959	358.3659	394.1728	419.2091	437.249	444.3891		
1	MCDF	24.697	410.9356	179.0401	180.137	235.536	281.1395	317.2259	368.6189	402.5438	426.0341	442.843	449.4691		
2	MCDF	24.697	410.9356	179.0401	180.137	235.536	281.1395	317.2259	368.6189	402.5438	426.0341	442.843	449.4691		
3	MCDF	24.697	410.9356	179.0401	180.137	235.536	281.1395	317.2259	368.6189	402.5438	426.0341	442.843	449.4691		
4	MCDF	24.697	410.9356	179.0401	180.137	235.536	281.1395	317.2259	368.6189	402.5438	426.0341	442.843	449.4691		
1,2	DCDF	2.897	438.9406	194.538	195.62881	250.26534	294.74057	329.67871	378.89834	410.89239	432.84106	448.42256	454.53612		
1,3	DCDF	-1.603	440.268227	194.60146	195.69109	250.30126	294.75948	329.67153	378.87994	410.92015	432.86306	448.43997	454.55179		
1,4	DCDF	4.803	440.77487	195.18435	196.27164	250.74188	295.08278	329.91392	379.02878	411.02097	432.9358	448.49505	454.60028		
1,6	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
1,7	DCDF	5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
1,8	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
1,9	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
2,3	DCDF	2.897	438.9406	194.538	195.62881	250.26534	294.74057	329.67871	378.89834	410.89239	432.84106	448.42256	454.53612		
2,4	DCDF	1.603	440.268227	194.60146	195.69109	250.30126	294.75948	329.67153	378.87994	410.92015	432.86306	448.43997	454.55179		
2,6	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
2,7	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
2,8	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
3,4	DCDF	2.897	438.9406	194.538	195.62881	250.26534	294.74057	329.67871	378.89834	410.89239	432.84106	448.42256	454.53612		
3,6	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
3,7	DCDF	-5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
4,6	DCDF	5.903	440.2706	194.4301	195.523	250.239	294.7315	329.6559	378.8719	410.9148	432.8591	448.437	454.5491		
1,2,3	TiCDF	23.503	467.1218	210.33594	211.41635	265.13621	308.38177	342.06668	389.09359	419.25319	439.65588	454.00744	459.60775		



Continuación...

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DHF [298]kJ/mol]	S [298]J/K mol]	Cp=J/K mol											
				298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1500 K		
1.2.4	Tri-CDF	-35.403	468.5981	210.74073	211.61952	265.45051	308.6271	342.28168	389.22372	419.34527	439.72405	454.05954	459.65399		
1.2.6	Tri-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
1.2.7	Tri-CDF	27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
1.2.8	Tri-CDF	27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
1.2.9	Tri-CDF	27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
1.3.4	Tri-CDF	35.403	468.5981	210.74073	211.61952	265.45051	308.6271	342.28168	389.22372	419.34527	439.72405	454.05954	459.65399		
1.3.6	Tri-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		
1.3.7	Tri-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		
1.3.8	Tri-CDF	32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		
1.3.9	Tri-CDF	32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		
1.4.6	Tri-CDF	35.403	470.10987	210.57435	211.65764	265.44488	308.67478	342.34392	389.28178	419.39197	439.7608	454.08905	459.68028		
1.4.7	Tri-CDF	35.403	470.10987	210.57435	211.65764	265.44488	308.67478	342.34392	389.28178	419.39197	439.7608	454.08905	459.68028		
1.4.8	Tri-CDF	35.403	470.10987	210.57435	211.65764	265.44488	308.67478	342.34392	389.28178	419.39197	439.7608	454.08905	459.68028		
1.4.9	Tri-CDF	-35.403	470.10987	210.57435	211.65764	265.44488	308.67478	342.34392	389.28178	419.39197	439.7608	454.08905	459.68028		
1.6.7	Tri-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
1.6.8	Tri-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		
1.7.8	Tri-CDF	27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
2.3.4	Tri-CDF	-23.503	467.1218	210.33594	211.41635	265.13621	308.38177	342.08668	389.09359	419.25319	439.65588	454.00744	459.60775		
2.3.6	Tri-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
2.3.7	Tri-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
2.3.8	Tri-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	389.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612		
2.4.6	Tri-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	389.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179		

Continuación...

SUSTITUENTE	SUSTANCIA	DHF (298 kJ/mol)	S (298 J/K mol)	Cp = J/K mol										
				298.15 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1400 °K	1500 °K	
2.4.7	Ti-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	399.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179	
2.4.8	Ti-CDF	-32.203	469.593227	209.99146	211.07709	265.00426	308.35148	342.10153	399.13294	419.29115	439.68806	454.03397	459.63179	
2.6.7	Ti-CDF	27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	399.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612	
3.4.6	Ti-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	399.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612	
3.4.7	Ti-CDF	-27.703	468.2756	209.928	211.01481	264.96834	308.33257	342.10871	399.15134	419.26339	439.66606	454.01656	459.61612	
1.2.3.4	ICDF	-52.703	495.5068	226.6105	227.6768	280.31853	322.25018	354.6873	399.42459	427.66708	446.50741	459.61927	464.70295	
1.2.3.6	ICDF	-54.103	496.4568	225.72594	226.80235	279.83921	321.97377	354.51668	399.34659	427.62419	446.48088	459.60144	464.68775	
1.2.3.7	ICDF	-54.103	496.4568	225.72594	226.80235	279.83921	321.97377	354.51668	399.34659	427.62419	446.48088	459.60144	464.68775	
1.2.3.8	ICDF	-54.103	496.4568	225.72594	227.80235	279.83921	321.97377	354.51668	399.34659	427.62419	446.48088	459.60144	464.68775	
1.2.3.9	ICDF	-54.103	496.4568	225.72594	226.80235	279.83921	321.97377	354.51668	399.34659	427.62419	446.48088	459.60144	464.68775	
1.2.4.6	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.2.4.7	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.2.4.8	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.2.4.9	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.2.6.7	ICDF	67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.2.6.8	ICDF	71.603	500.258227	225.27356	226.35798	279.68092	321.93441	354.50872	399.3595	427.68456	446.5311	459.64241	464.72477	
1.2.6.9	ICDF	-74.803	500.77487	225.85645	226.93783	280.12154	322.25771	354.75111	399.50834	427.78538	446.60384	459.69749	464.77326	
1.2.7.8	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.2.7.9	ICDF	71.603	500.258227	225.27356	226.35798	279.68092	321.93441	354.50872	399.3595	427.68456	446.5311	459.64241	464.72477	
1.2.8.9	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.3.4.6	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.3.4.7	ICDF	66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	

Continuación...

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	Dh-f (298)(kJ/mo.)	s (298)(J/K mol)	Cp-J/K mol										
				298.15 °K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 °K	1000 K	1200 K	1400°K	1500 °K	
1.3.4.8	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.3.4.9	ICDF	-66.003	497.9331	226.13073	227.20552	280.15351	322.2191	354.71168	399.47672	427.71627	446.54905	459.65354	464.73399	
1.3.6.7	ICDF	-62.603	497.622973	225.14664	226.23272	279.60908	321.89659	354.52308	399.3963	427.62904	446.4871	459.60759	464.69343	
1.3.6.8	ICDF	67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.3.6.9	ICDF	-70.303	499.457243	225.79299	226.87555	280.08562	322.23881	354.75829	399.52674	427.75762	446.58184	459.68008	464.75759	
1.3.7.8	ICDF	-62.603	497.622973	225.14664	226.23272	279.60908	321.89659	354.52308	399.3963	427.62904	446.4871	459.60759	464.69343	
1.3.7.9	ICDF	67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.4.6.7	ICDF	-59.403	497.10633	224.56375	225.65217	279.16846	321.57329	354.28069	399.24746	427.52822	446.41436	459.55251	464.64494	
1.4.6.8	ICDF	-63.903	498.423957	224.62721	225.71445	279.20438	321.5922	354.27351	399.22906	427.55598	446.43636	459.56992	464.66061	
1.4.6.9	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.4.7.8	ICDF	59.403	497.10633	224.56375	225.65217	279.6846	321.57329	354.28069	399.24746	427.52822	446.41436	459.55251	464.64494	
1.6.7.8	ICDF	62.803	498.928227	225.38146	226.46309	279.70726	321.94348	354.53153	399.38594	427.66215	446.51306	459.62797	464.71179	
2.3.4.6	ICDF	-62.803	498.928227	225.38146	226.46309	279.70726	321.94348	354.53153	399.38594	427.66215	446.51306	459.62797	464.71179	
2.3.4.7	ICDF	-62.803	498.928227	225.38146	226.46309	279.70726	321.94348	354.53153	399.38594	427.66215	446.51306	459.62797	464.71179	
2.3.4.8	ICDF	-62.803	498.928227	225.38146	226.46309	279.70726	321.94348	354.53153	399.38594	427.66215	446.51306	459.62797	464.71179	
2.3.6.7	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
2.3.6.8	ICDF	-71.603	500.258227	225.27356	226.35728	279.68092	321.93441	354.50872	399.3595	427.68456	446.5311	459.64241	464.72477	
2.3.7.8	ICDF	67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
2.4.6.7	ICDF	62.603	497.622973	225.14664	226.23272	279.60908	321.89659	354.52308	399.3963	427.62904	446.4871	459.60759	464.69343	
2.4.6.8	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
3.4.6.7	ICDF	-67.103	498.9406	225.2101	226.295	279.645	321.9155	354.5159	399.3779	427.6568	446.5091	459.625	464.7091	
1.2.3.4.6	Penla CDF	-83.303	524.8418	242.0005	243.0628	295.02153	335.84218	367.1173	409.67759	436.03808	453.33241	465.21327	469.78295	

Continuación...

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	D <sub>Hf</sub> (298 K)/[mol]	S (298 J/K mol)	C <sub>p</sub> =J/K mol										
				298 15 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1400 °K	1500 °K	
1.2.3.4.7	Penta-CDF	83.303	524.8418	242.0005	243.0628	295.02153	335.84218	367.1173	409.67759	436.03808	453.33241	465.21327	469.78295	
1.2.3.4.8	Penta-CDF	-83.303	524.8418	242.0005	243.0628	295.02153	335.84218	367.1173	409.67759	436.03808	453.33241	465.21327	469.78295	
1.2.3.4.9	Penta CDF	-83.303	524.8418	242.0005	243.0628	295.02153	335.84218	367.1173	409.67759	436.03808	453.33241	465.21327	469.78295	
1.2.3.6.7	Penta CDF	-101.903	529.4294	240.19216	241.27946	294.18013	335.4583	366.96793	409.68865	436.038	453.34428	465.22812	469.79747	
1.2.3.6.8	Penta-CDF	106.403	530.747027	240.25562	241.34174	294.21605	335.47721	366.96075	409.67025	436.06576	453.36628	465.24553	469.81314	
1.2.3.6.9	Penta CDF	109.603	531.26367	240.83851	241.92229	294.65667	335.80051	367.20314	409.81909	436.16658	453.43902	465.30061	469.86163	
1.2.3.8	enta CDF	101.9.3	529.4294	240.19216	241.27946	294.18013	335.4583	366.96793	409.68865	436.038	453.34428	465.22812	469.79747	
1.2.3.7.9	Penta CDF	106.403	530.747027	240.25562	241.34174	294.21605	335.47721	366.96075	409.67025	436.06576	453.36628	465.24553	469.81314	
1.2.3.8.9	Penta CDF	-101.903	529.4294	240.19216	241.27946	294.18013	335.4583	366.96793	409.68865	436.038	453.34428	465.22812	469.79747	
1.2.4.6.7	Penta-CDF	-90.003	527.9531	239.78737	240.87629	293.86583	335.21297	366.77293	409.55852	435.94592	453.27611	465.17602	469.75123	
1.2.4.6.8	Penta CDF	-94.503	529.270727	239.85083	240.93857	293.90175	335.23.88	366.76575	409.54011	435.97368	453.29811	465.19343	469.76689	
1.2.4.6.9	Penta-CDF	97.703	529.78737	240.43372	241.51912	294.34237	335.55518	367.00814	409.68896	436.0745	453.37085	465.24851	469.81539	
1.2.4.7.8	Penta-CDF	90.003	527.9531	239.78737	240.87629	293.86583	335.21297	366.77293	409.55852	435.94592	453.27611	465.17602	469.75123	
1.2.4.7.9	Penta-CDF	94.503	529.270727	239.85083	240.93857	293.90175	335.23.188	366.76575	409.54011	435.97368	453.29811	465.19343	469.76689	
1.2.4.8.9	Penta-CDF	-90.003	527.9531	239.78737	240.87629	293.86583	335.21297	366.77293	409.55852	435.94592	453.27611	465.17602	469.75123	
1.2.6.7.8	Penta-CDF	-93.503	527.1218	241.03804	242.08254	294.51587	335.5567	366.92387	409.57315	436.0176	453.32392	465.20988	469.78073	
1.2.6.7.9	Penta-CDF	105.403	528.5981	241.41283	242.48571	294.83017	335.80203	367.11887	409.70328	436.10968	453.3921	465.26198	469.82697	
1.3.4.6.7	Penta-CDF	-90.003	527.9531	239.78737	240.87629	293.86583	335.21297	366.77293	409.55852	435.94592	453.27611	465.17602	469.75123	
1.3.4.6.8	Penta CDF	94.503	529.270727	239.85083	240.93857	293.90175	335.23.188	366.76575	409.54011	435.97368	453.29811	465.19343	469.76689	
1.3.4.6.9	Penta-CDF	97.703	529.78737	240.43372	241.51912	294.34237	335.55518	367.00814	409.68896	436.0745	453.37085	465.24851	469.81539	
1.3.4.7.8	Penta-CDF	90.003	527.9531	239.78737	240.87629	293.86583	335.21297	366.77293	409.55852	435.94592	453.27611	465.17602	469.75123	
1.3.4.7.9	Penta CDF	-94.503	529.270727	239.85083	240.93857	293.90175	335.23.188	366.76575	409.54011	435.97368	453.29811	465.19343	469.76689	

Continuación...

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DHF (298)(J/mol)	S (298)(J/K mol)	Cp = J/K mol										
				298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	1400 K	1500 K	
1 3.6 7.6	Penta-CDF	-89.003	525.804173	240.94458	242.02026	294.47995	335.53779	366.93105	409.59155	435.98984	453.30192	465.19247	469.76506	
1 4.6.7.8	Penta CDF	-85.803	525.28753	240.36169	241.43971	294.03933	335.21449	366.68866	409.44271	435.88902	453.22918	465.13739	469.71657	
2 3.4.6.7	Penta-CDF	-101.903	529.4294	240.19216	241.27946	294.18013	335.45883	366.96793	409.68865	436.038	453.34428	465.22812	469.79747	
2 3.4.6.8	Penta CDF	106.403	530.747027	240.25562	241.34174	294.21605	335.47721	366.96075	409.67025	436.06576	453.36628	465.24553	469.81314	
2 3.4.7.8	Penta CDF	101.9.3	529.4294	240.19216	24.27946	294.8013	335.45883	366.96793	409.68865	436.38	453.34428	465.22812	469.79747	
1 2.3.4.6.7	Hexa-CDF	-133.903	559.7144	254.6976	255.79101	308.40381	348.77389	379.22731	419.86365	444.36611	460.14275	470.80429	474.86227	
1 2.3.4.6.8	Hexa CDF	138.403	561.032027	254.76106	255.85329	308.43973	348.7928	379.22013	419.84524	444.39387	460.16475	470.8217	474.87793	
2 3.4.6.9	Hexa CDF	141.603	561.54867	255.34395	256.43384	308.88035	349.1161	379.46252	419.99409	444.4947	460.23749	470.87678	474.92643	
3.4.7.8	Hexa CDF	33.903	559.7.44	254.6976	255.79.0	308.4038	348.7738	379.2273	419.86365	444.366	460.14275	470.80429	474.8622	
1 2.3.4.7.9	Hexa CDF	138.403	561.032027	254.76106	255.85329	308.43973	348.7928	379.22013	419.84524	444.39387	460.16475	470.8217	474.87793	
1 2.3.4.8.9	Hexa CDF	133.903	559.7144	254.6976	255.79101	308.40381	348.77389	379.22731	419.86365	444.36611	460.14275	470.80429	474.86227	
2 3.6.7.8	Hexa CDF	128.303	557.6.06	255.9901	257.067	309.05	349.0995	379.3759	419.8839	444.3988	460.59	47.813	474.869	
2 3.6.8.9	Hexa CDF	140.203	559.0869	256.39489	257.47017	309.8653	349.34483	379.5709	420.01403	444.49088	460.22727	470.8651	474.91534	
1 2.3.7.8.9	Hexa CDF	128.303	557.61.6	255.9901	257.67	309.051	349.0995	379.37.9	419.8839	444.3988	460.159	470.813	474.869	
1 2.4.6.7.8	Hexa CDF	116.403	556.1343	255.58531	256.66383	308.7367	348.85417	379.1809	419.75377	444.30672	460.09093	470.7609	474.82286	
1 2.4.6.7.9	Hexa CDF	-128.303	557.6106	255.9901	257.067	309.051	349.0995	379.3759	419.8839	444.3988	460.1591	470.813	474.8691	
1 2.4.6.8.9	Hexa CDF	128.303	557.6106	255.9901	257.067	309.051	349.0995	379.3759	419.8839	444.3988	460.1591	470.813	474.8691	
1 2.4.7.8.9	Hexa-CDF	-116.403	556.1343	255.58531	256.66383	308.7367	348.85417	379.1809	419.75377	444.30672	460.09093	470.7609	474.82286	
1 3.4.6.7.8	Hexa CDF	-116.403	556.1343	255.58531	256.66383	308.7367	348.85417	379.1809	419.75377	444.30672	460.09093	470.7609	474.82286	
1 3.4.6.7.9	Hexa CDF	128.303	557.6106	255.9901	257.067	309.051	349.0995	379.3759	419.8839	444.3988	460.1591	470.813	474.8691	
2 3.4.6.7.8	Hexa CDF	128.303	557.6.06	255.9901	257.067	309.05	349.0995	379.3759	419.8839	444.3988	460.159	470.813	474.8691	
1 2.3.4.6.8	Hep1. DF	60.3	587.8956	270.49554	271.57855	23.27468	362.41509	39.63528	43.589	452.2692	466.95757	476.389.7	479.9339	

Continuación...

SUSTITUYENTE	SUSTANCIA	DH° [298]kJ/mol]	S (298)J/K mo]	Cp=J/K mo											
				298 15 °K	300 °K	400 K	500 °K	600 °K	800 K	1000 K	1200 K	1400°K	1500 °K		
1.2.3.4.6.7.9	Hepta CDF	-172.203	589.3719	270.90033	271.98172	323.58898	362.66042	391.83028	430.18903	452.81899	467.02574	476.44127	479.98014		
1.2.3.4.6.8.9	Hepta CDF	-172.203	589.3719	270.90033	271.98172	323.58898	362.66042	391.83028	430.18903	452.81899	467.02574	476.44127	479.98014		
2.3.4.7.8.9	Hepta CDF	16.3.3	587.8956	270.49554	271.57855	323.27468	362.41509	391.63528	430.0589	452.72692	466.95757	476.389.7	479.9339		
3.4.6.8.9	F	89.503	6.62806	286.7701	287.839	338.457	376.835	4.4.2359	440.3899	46.408	473.8.91	482.0	485.29		

Datos Termodinamicos utilizados en el presente trabajo.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

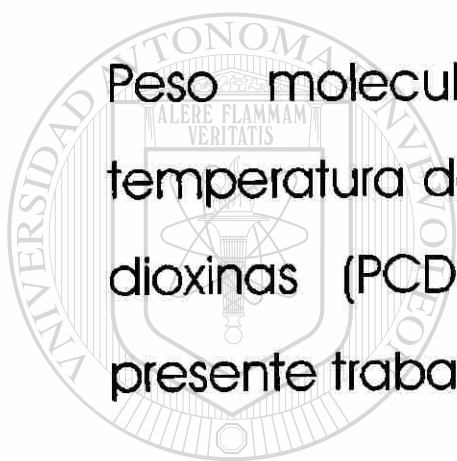
CENTRO GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



## ANEXO B

Peso molecular, entalpía de evaporación, temperatura de fusión y de evaporación de las dioxinas (PCDDs y PCDFs), utilizados en el presente trabajo



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Peso molecular, entalpía de evaporación, temperatura de fusión y de evaporación utilizados en el presente trabajo<sup>(46)</sup>.

Compuesto PCDD/Fs	Peso molecular	Entalpía de evaporación (kJ/mol)	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de evaporación (°C)
2,3,7,8TCDD	321.970	79.9	305	446.5
1,2,3,7,8PCDD	356.415	88.7	240	464.7
1,2,3,4,7,8 HxCDD	390.859	89.1	273	487.7
1,2,3,6,7,8 HxCDD	390.859	88.1	285	487.7
1,2,3,7,8,9 HxCDD	390.859	91.7	243	487.7
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	425.304	92.5	264	507.2
1-46-9 OCDD	459.749	86.7	330	510.0
2,3,7,8 TCDF	305.970	80.3	227	438.3
1,2,3,7,8 PCDF	340.415	83.8	225	464.7
2,3,4,7,8 PCDF	340.415	85.8	196	464.7
1,2,3,4,7,8 HxCDF	374.860	86.5	225.5	487.7
1,2,3,6,7,8 HxCDF	374.860	86.1	232	487.7
1,2,3,7,8,9 HxCDF	374.860	85.2	246	487.7
2,3,4,6,7,8 HxCDF	374.860	85.7	239	487.7
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	409.305	87.8	236	507.2
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	409.305	88.6	221	507.2
1-46-9 OCDF	443.749	90.0	258	537



## ANEXO C

Valores obtenidos del factor acéntrico, la temperatura y presión crítica y el factor de compresibilidad



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Valores obtenidos del factor acéntrico, la temperatura y presión crítica y el factor de compresibilidad.

Compuesto PCDD/Fs	factor acéntrico ( $\omega$ )	temperatura crítica ( $T_c$ ) °C	presión crítica ( $P_c$ ) bar	factor de compresibilidad (Z)
2,3,7,8TCDD	.8305533080	696.8665541	29.99151764	.2586361260
1,2,3,7,8PCDD	.8887931920	709.7250031	28.35363948	.2583140220
1,2,3,4,7,8 HxCDD	.9448980500	729.3323261	26.84635762	.2555808620
1,2,3,6,7,8 HxCDD	.8411149950	741.5482761	26.51560483	.2525359730
1,2,3,7,8,9 HxCDD	.9448980500	729.3323261	26.84635762	.2555808620
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	.8965941780	756.1380461	25.15067706	.2505416290
1-46-9 OCDD	.9495574270	749.3579861	23.88849170	.2533147660
2,3,7,8 TCDF	.7679870580	692.9243591	29.47275526	.2504295620
1,2,3,7,8 PCDF	2.201220820	676.4078241	126.5308618	.5072493750
2,3,4,7,8 PCDF	.8266123630	716.4946631	27.87661520	.2478265550
1,2,3,4,7,8 HxCDF	.8834317450	735.7259361	26.40671133	.2457096510
1,2,3,6,7,8 HxCDF	.7804251780	748.5910761	26.08402534	.2427215810
1,2,3,7,8,9 HxCDF	.8834317450	735.7259361	26.40671133	.2457096510
2,3,4,6,7,8 HxCDF	.7804251780	748.5910761	26.08402534	.2427215810
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	.8365397240	762.7555761	24.75186197	.2412576860
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	.9379588280	750.6753361	25.05007447	.2441025380
1-46-9 OCDF	.8904798840	790.8864561	23.51920661	.2362089490

## ANEXO D

Resultados obtenidos de las simulaciones en  
ASPEN PLUS™ con diferente flujos de aire y gas  
cloro



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

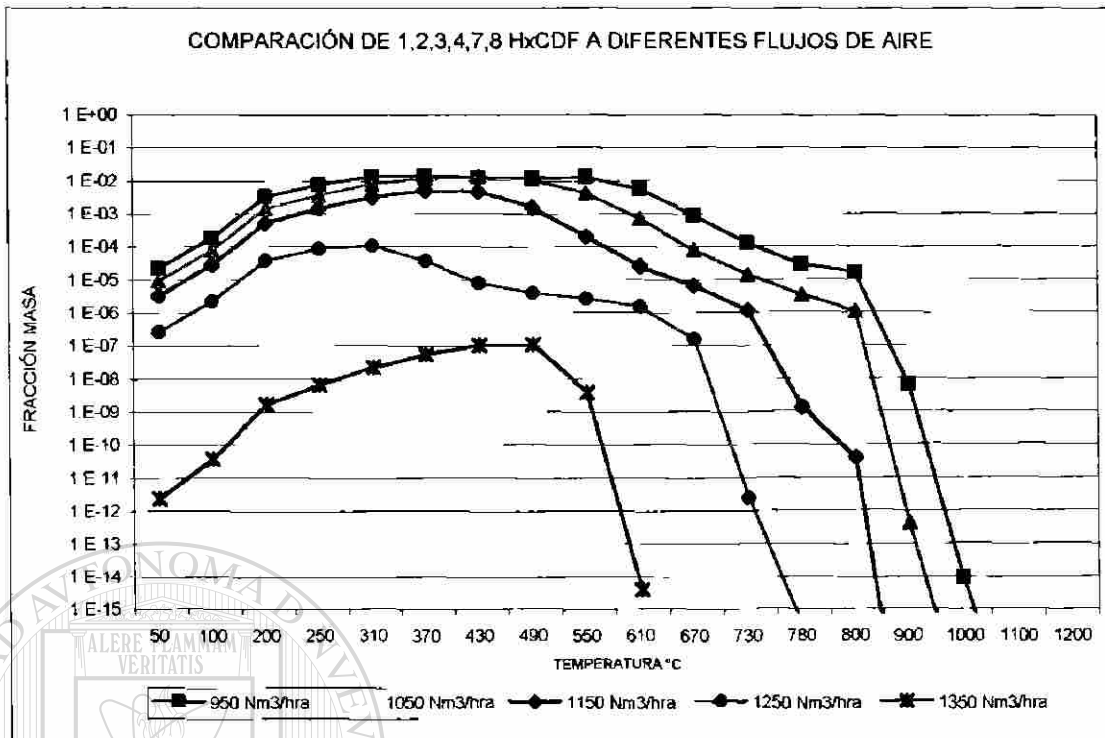


Figura 1. Resultados de la simulación del 1,2,3,4,7,8 HxCDF a diferentes temperaturas y flujo de aire.

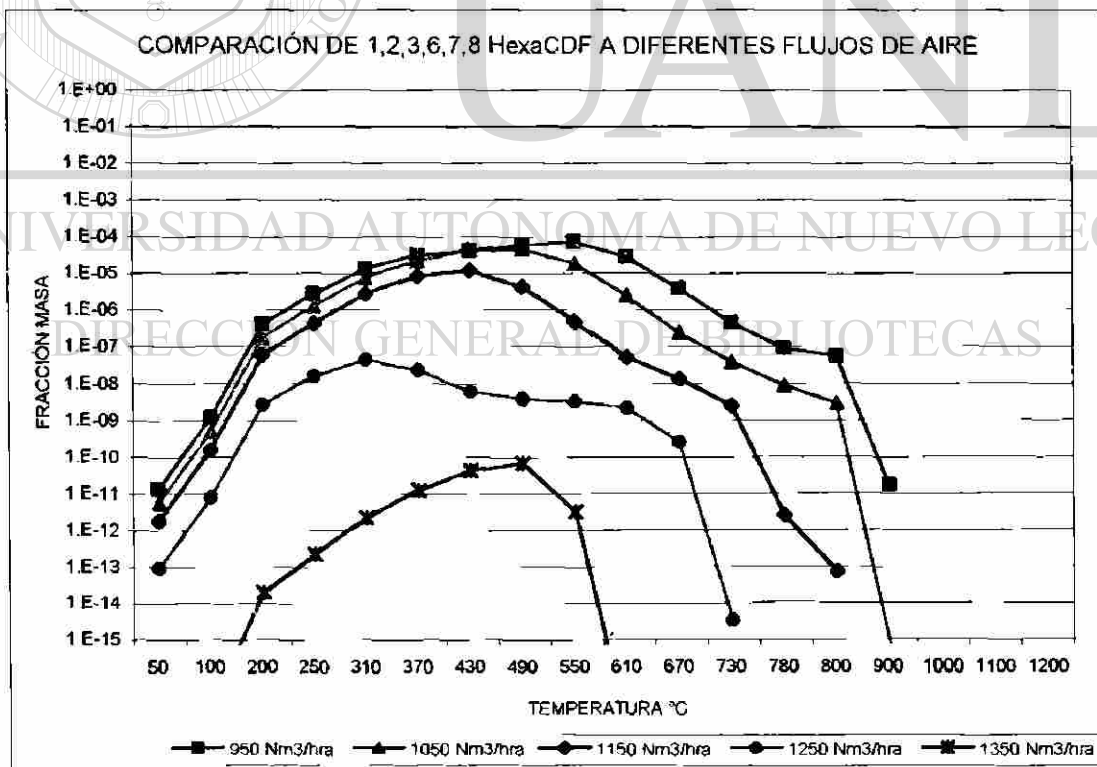


Figura 2. Resultados de la simulación del 1,2,3,6,7,8 HxCDF a diferentes temperaturas y flujo de aire.

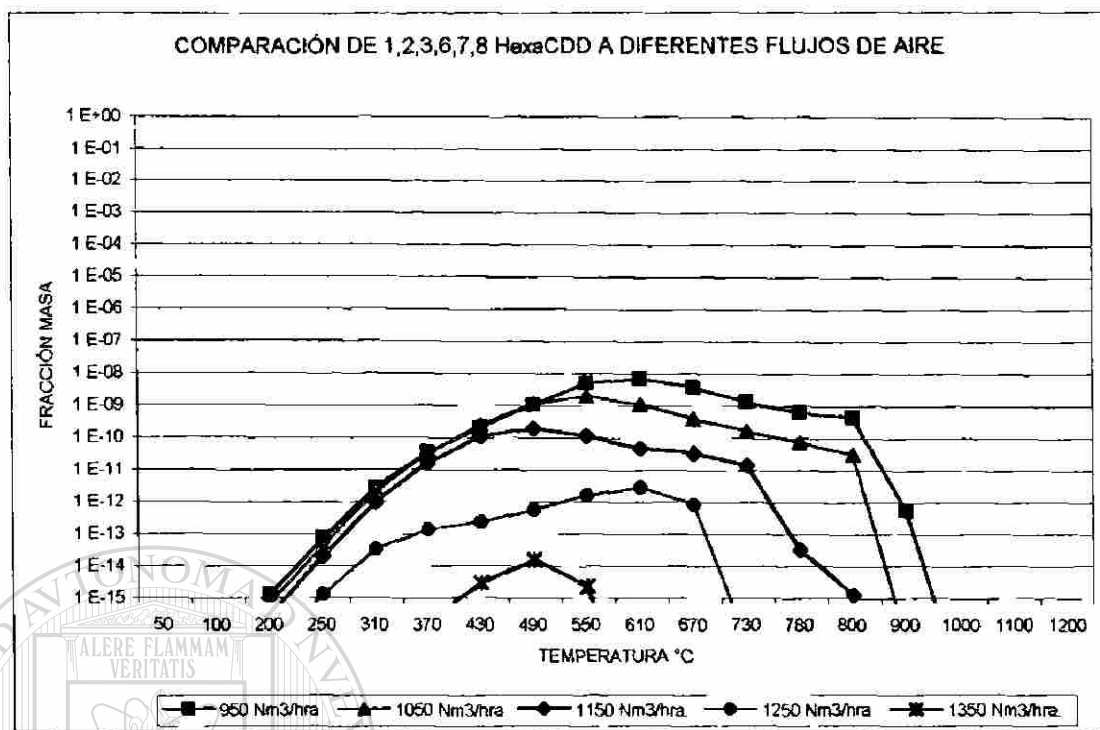


Figura 3. Resultados de la simulación del 1,2,3,6,7,8 HxCDD a diferentes temperaturas y flujo de aire.

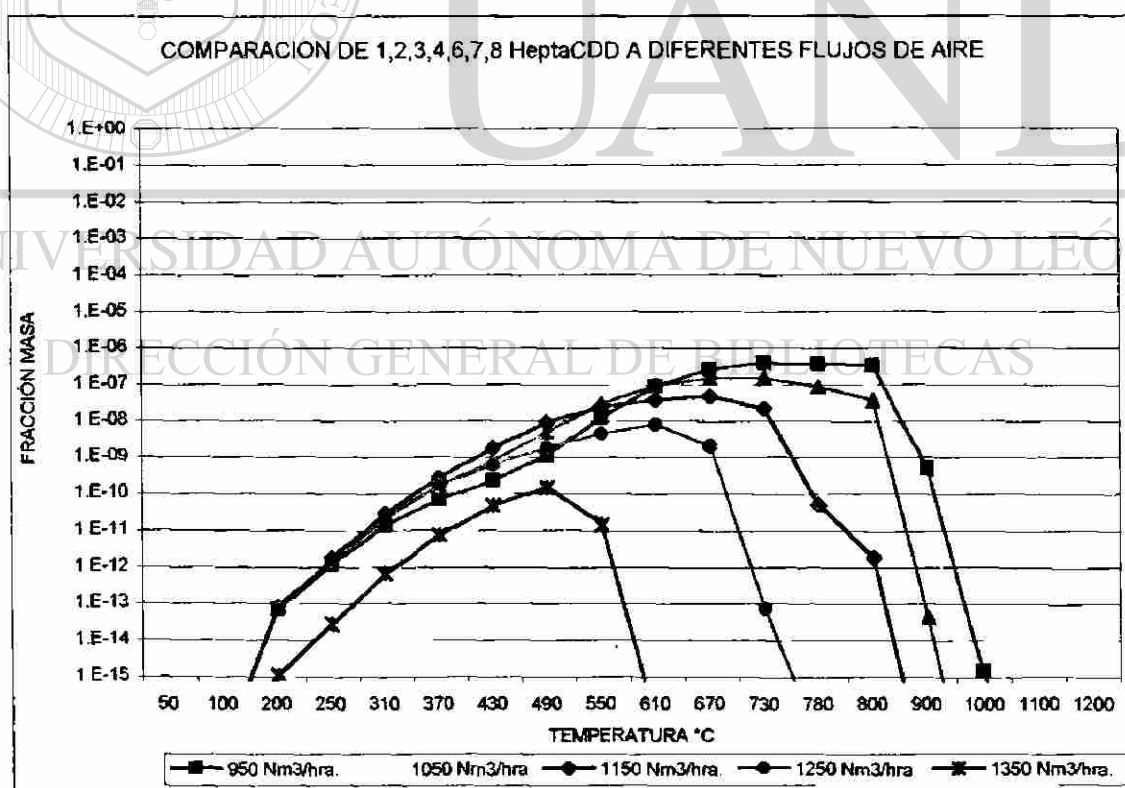


Figura 4. Resultados de la simulación del 1,2,3,4,6,7,8 HeptaCDD a diferentes temperaturas y flujo de aire.

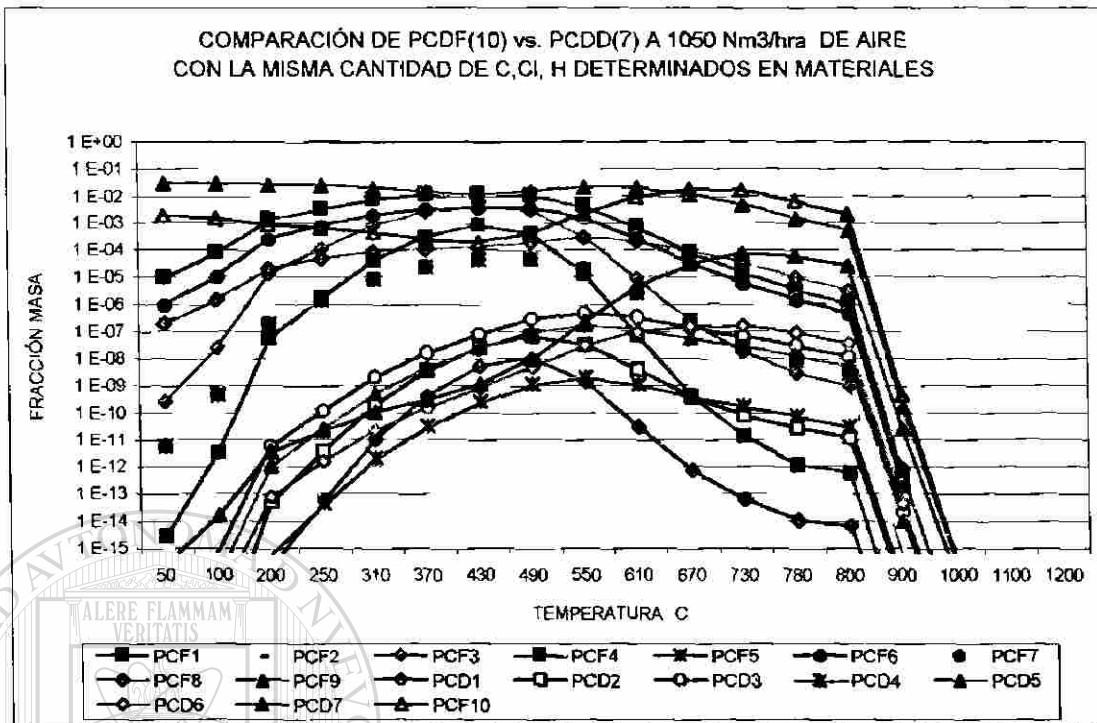


Figura 5. Resultados de la simulación de las 17 dioxinas analizadas (PCDD/Fs) a diferentes temperaturas y 1,050Nm<sup>3</sup>/hr de flujo de aire.

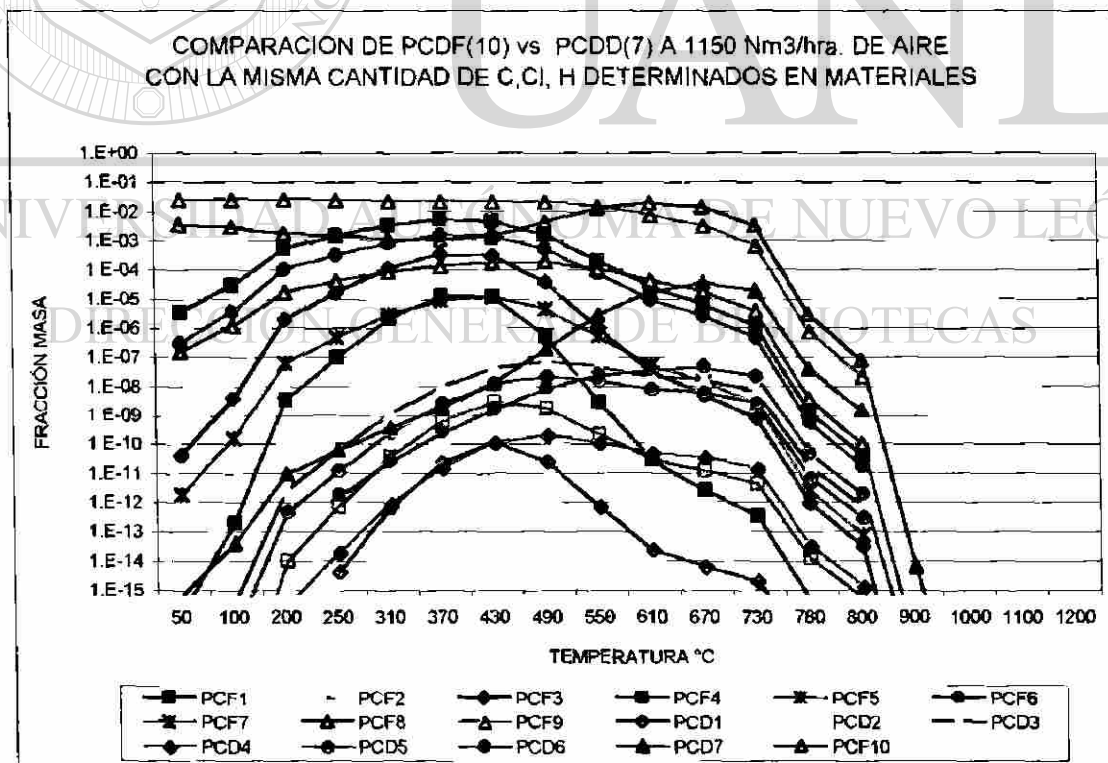


Figura 6. Resultados de la simulación de las 17 dioxinas analizadas (PCDD/Fs) a diferentes temperaturas y 1,150Nm<sup>3</sup>/hr de flujo de aire.

COMPARACION DE PCDF(10) vs. PCDD(7) A 1250 Nm<sup>3</sup>/hra. DE AIRE  
CON LA MISMA CANTIDAD DE C, CI, H DETERMINADOS EN MATERIALES

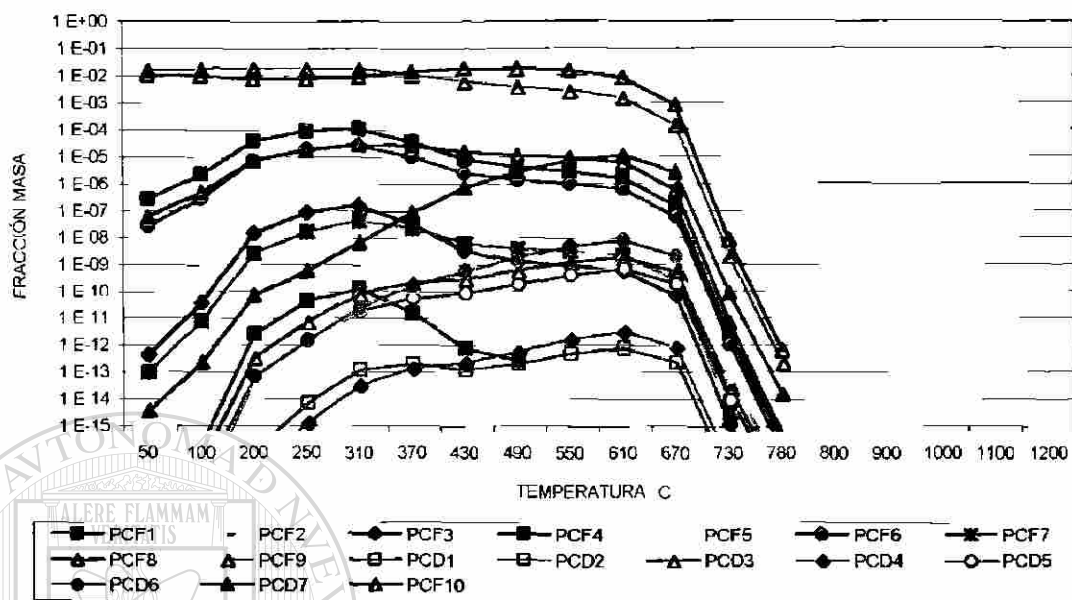


Figura 7. Resultados de la simulación de las 17 dioxinas analizadas (PCDD/Fs) a diferentes temperaturas y 1,250Nm<sup>3</sup>/hr de flujo de aire.

COMPARACIÓN DE PCDFs A 50°C Y DIFERENTES FLUJOS DE AIRE

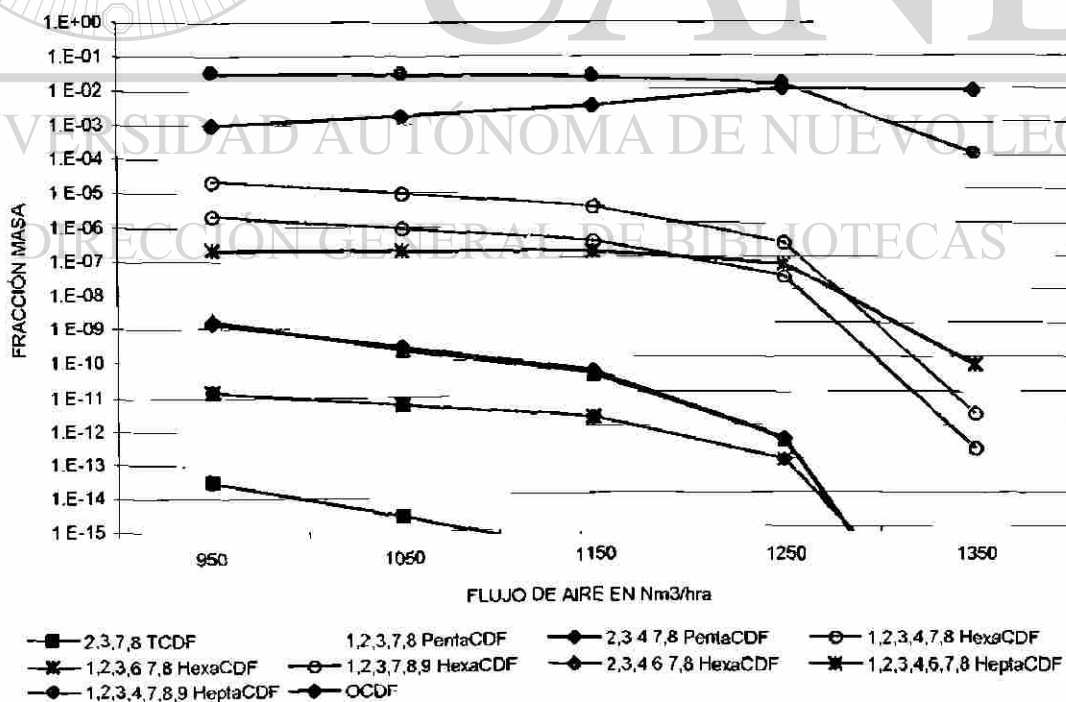


Figura 8. Resultados de la simulación de los 10 PCDFs a 50°C y diferentes flujos de aire.

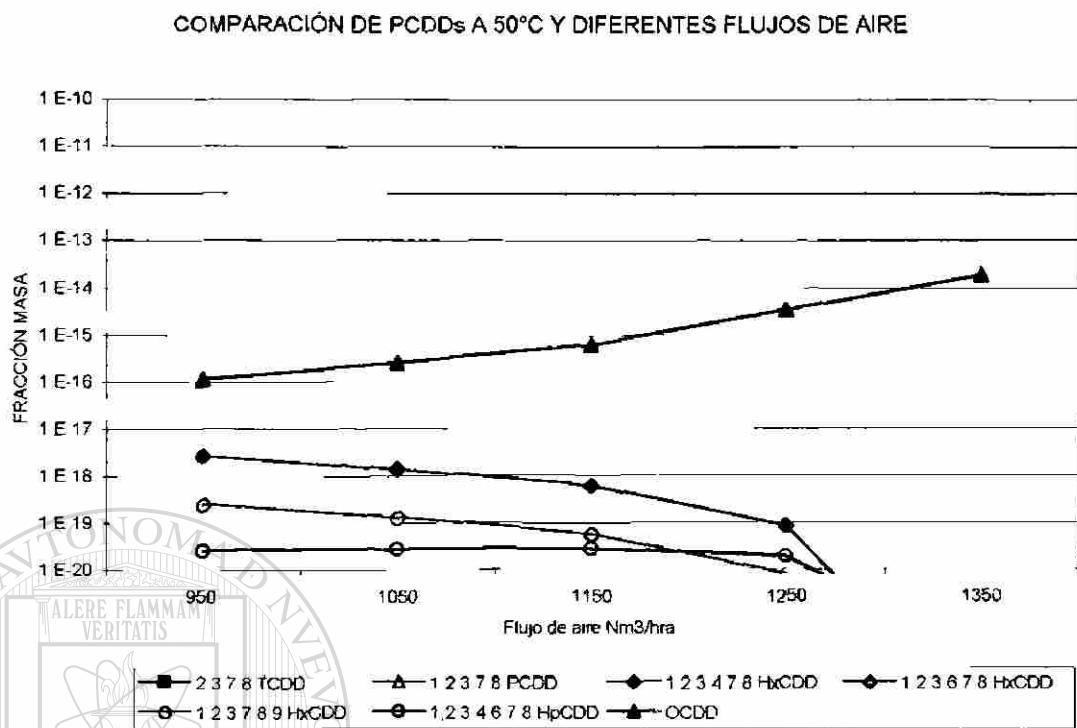


Figura 9. Resultados de la simulación de los 10 PCDDs a 50 C y diferentes flujos de aire.

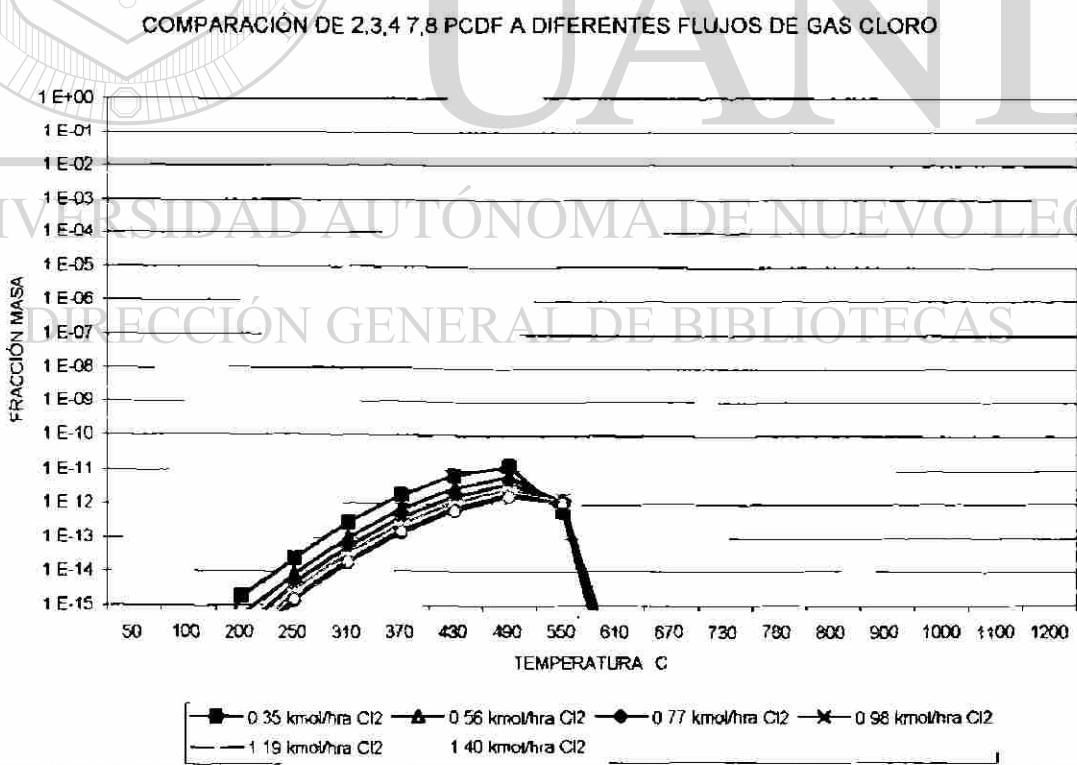


Figura 10. Resultados de la simulación del 2,3,4,7,8 PentaCDF a diferentes temperaturas y flujo de gas Cloro.



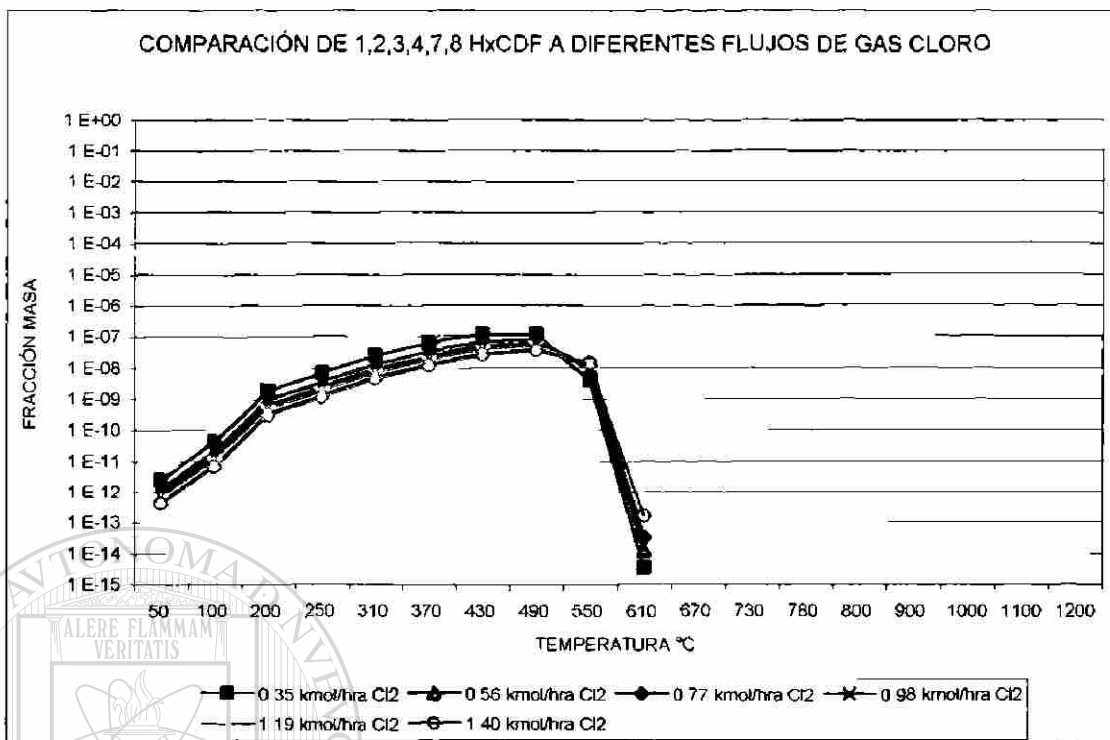


Figura 11. Resultados de la simulación del 1,2,3,4,7,8 HexaCDF a diferentes temperaturas y flujo de gas Cloro.

COMPARACION DE PCDDs A 310°C Y DIFERENTES kmol/hra DE GAS CLORO

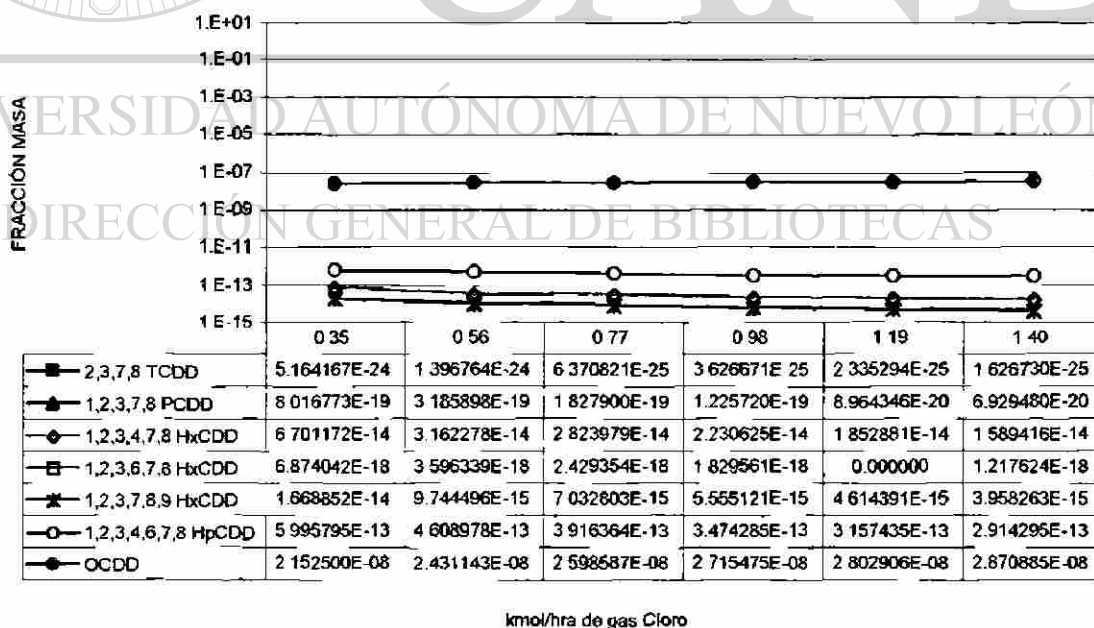


Figura 12. Resultados de la simulación de los PCDDs (7 compuestos toxicos) a 310°C y diferentes flujos de gas Cloro

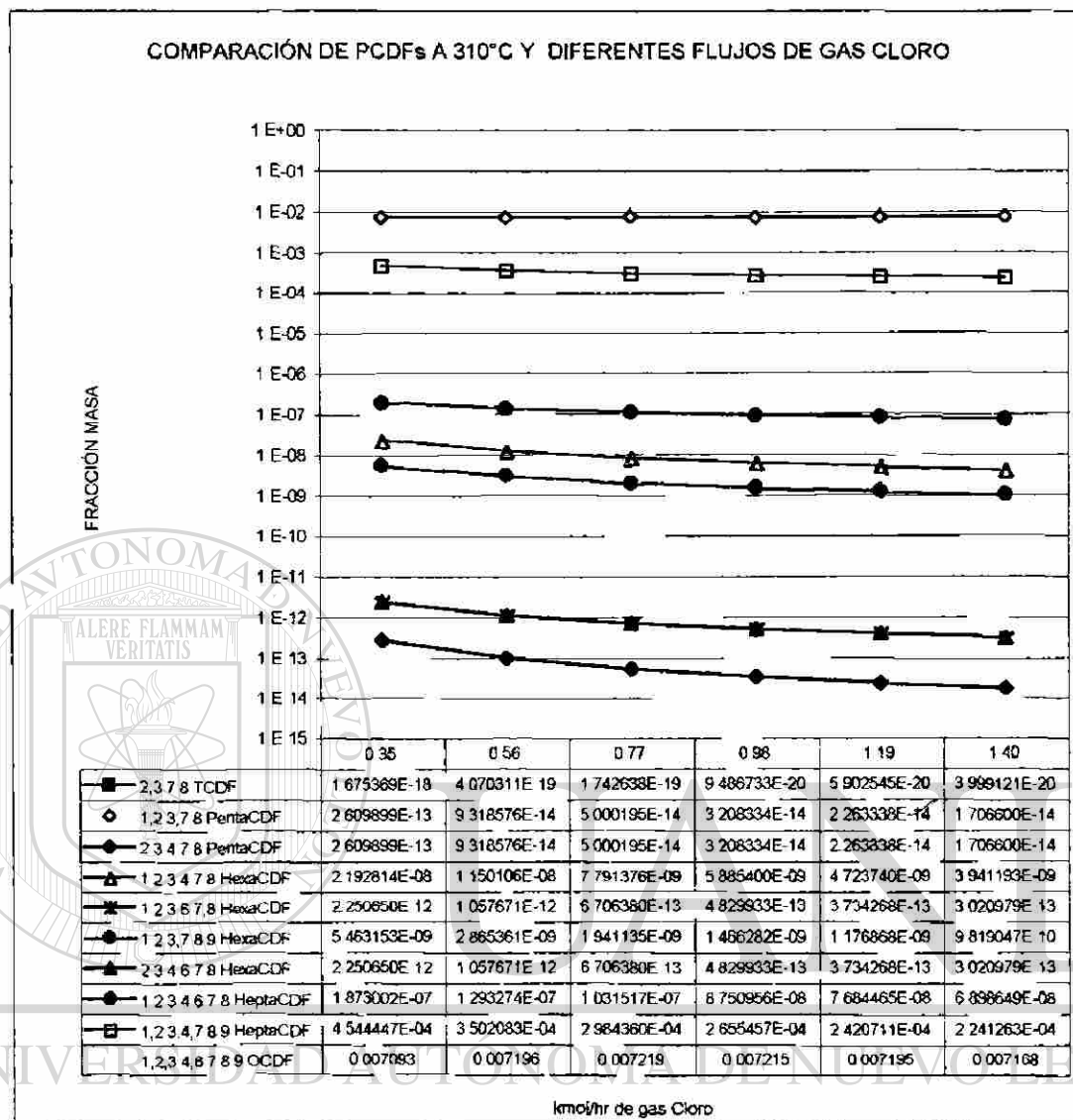


Figura 13. Resultados de la simulación de los PCDFs (10 compuestos tóxicos) a 310°C y diferentes flujos de gas Cloro.

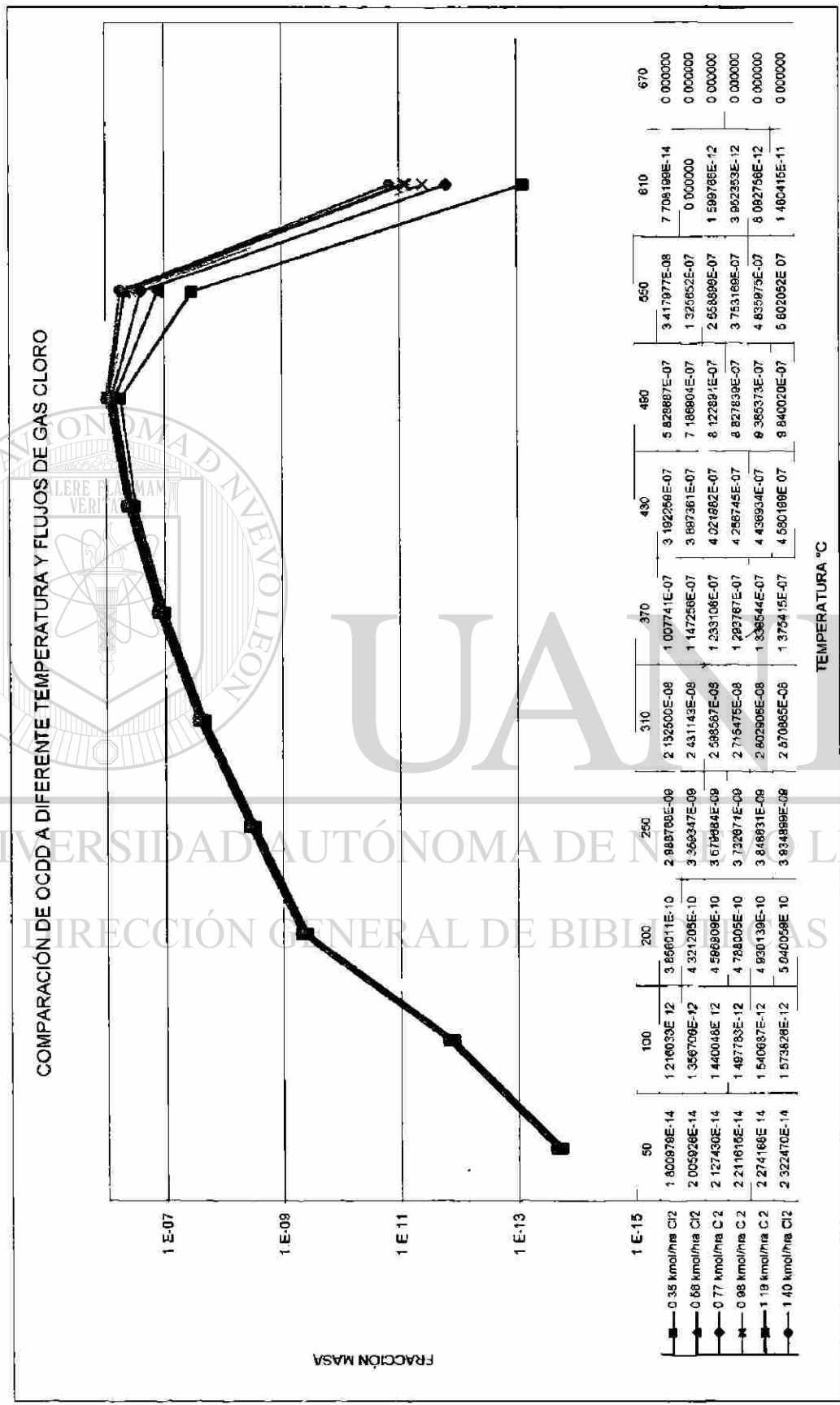


Figura 14. Resultados de la simulación de los OCDDs a diferentes temperaturas y flujos de gas Cloro.

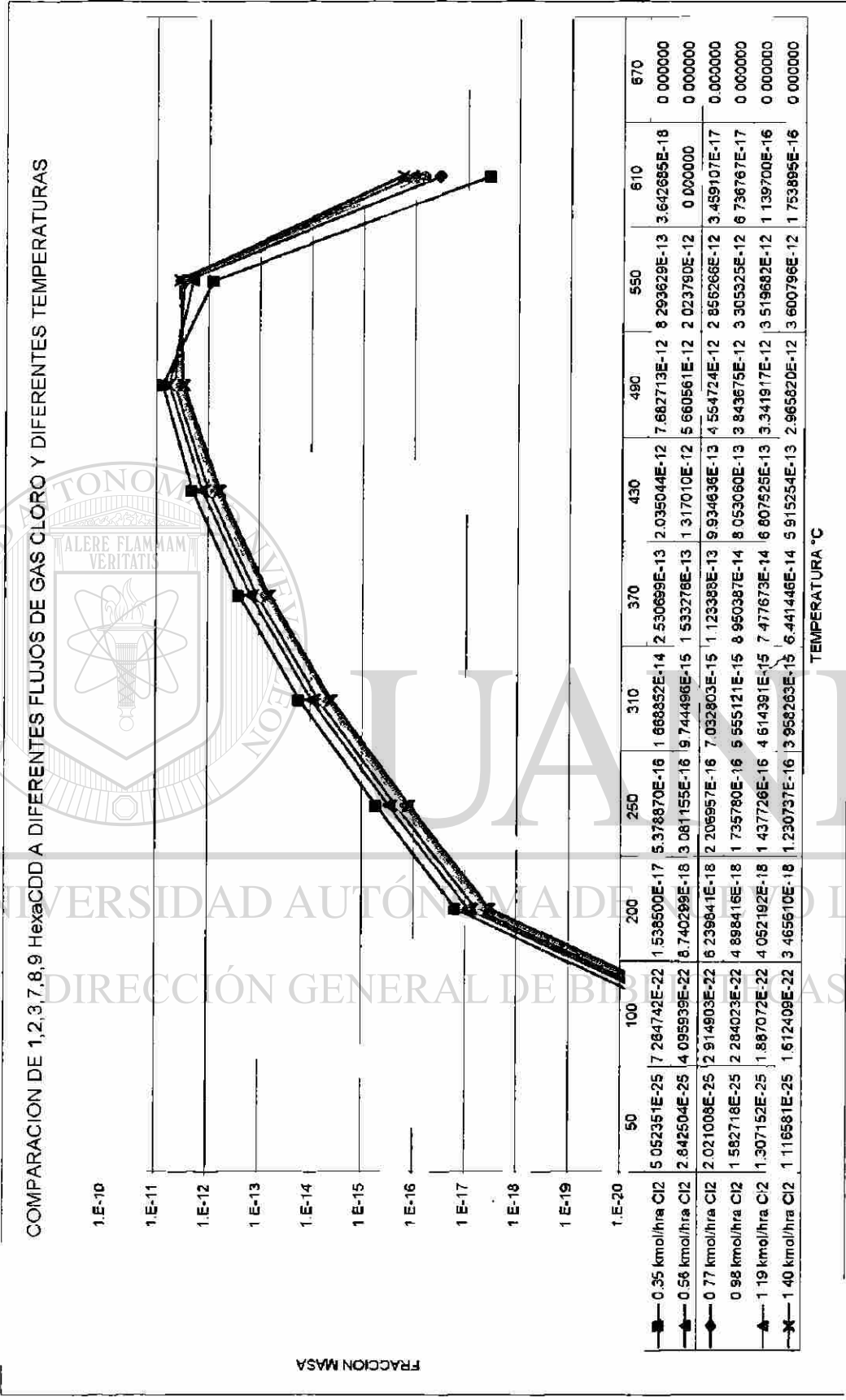


Figura 15 Resultados de la simulación de los 1,2,3,7,8,9 HexaCDD a diferentes temperaturas y flujos de gas Cloro.

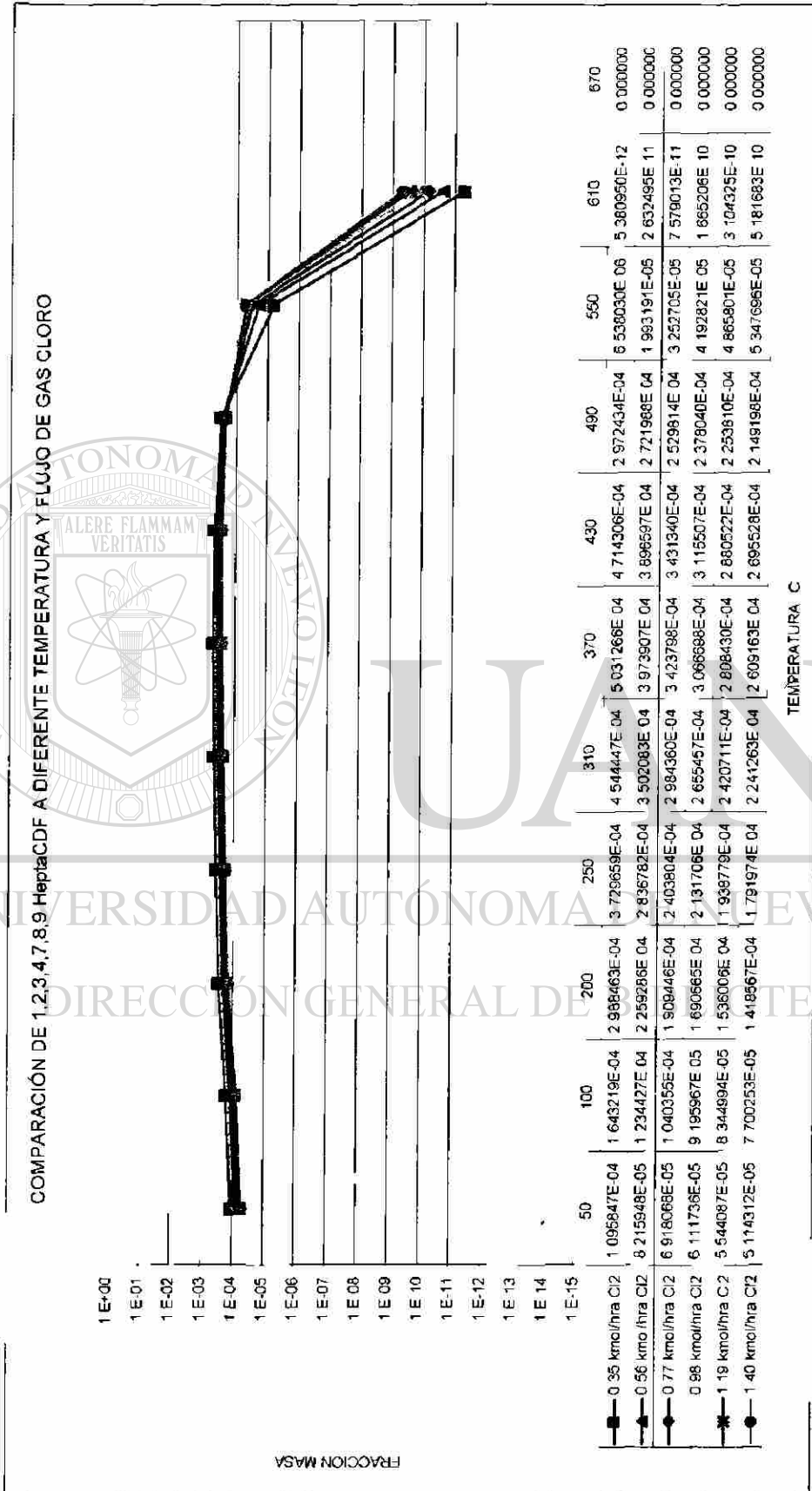


Figura 16. Resultados de la simulación de los 1,2,3,4,7,8,9 HeptaCDF a diferentes temperaturas y flujos de gas Cloro.

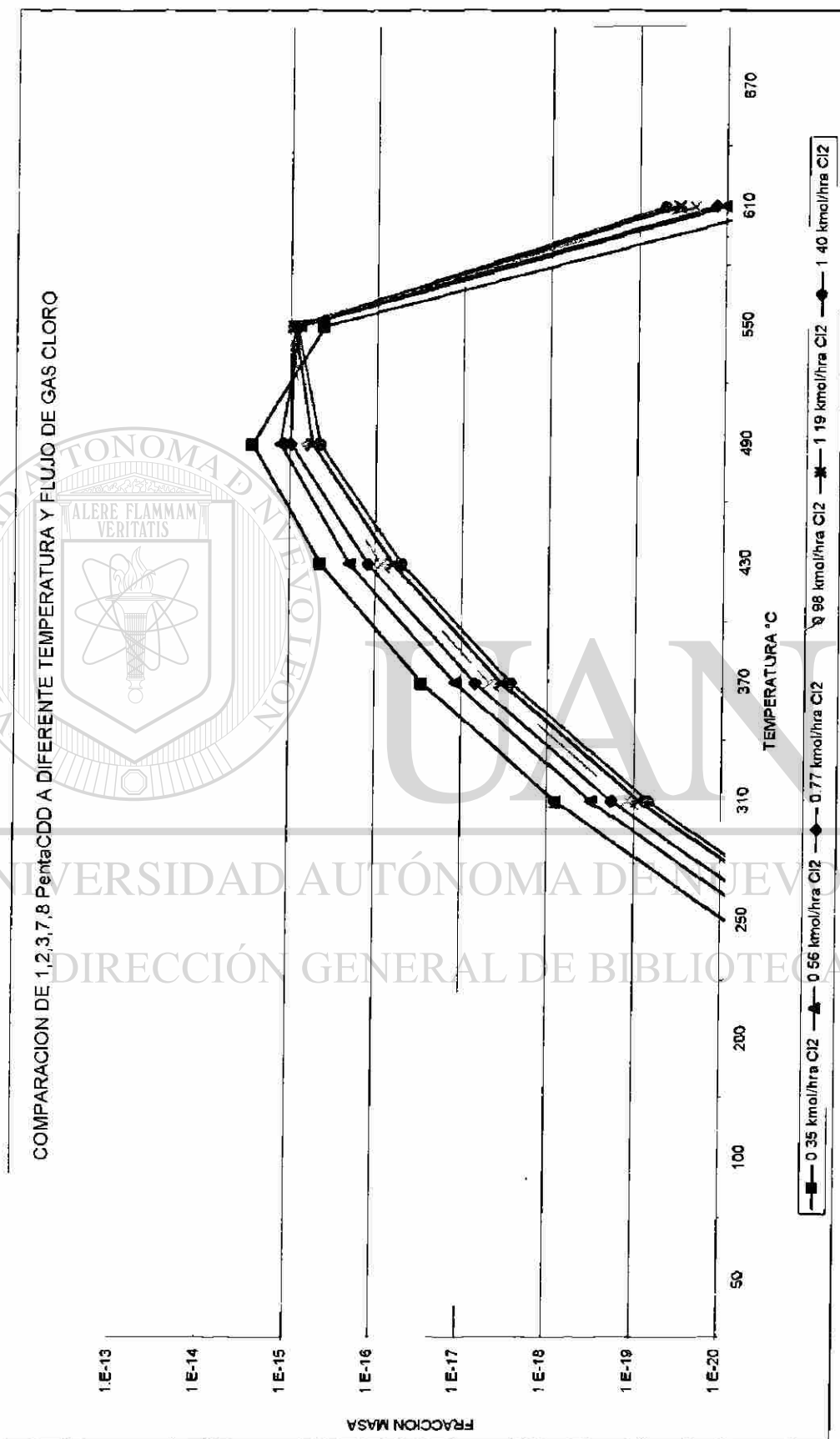


Figura 17. Resultados de la simulación de los 1,2,3,7,8 PentaCDD a diferentes temperaturas y flujos de gas Cloro.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

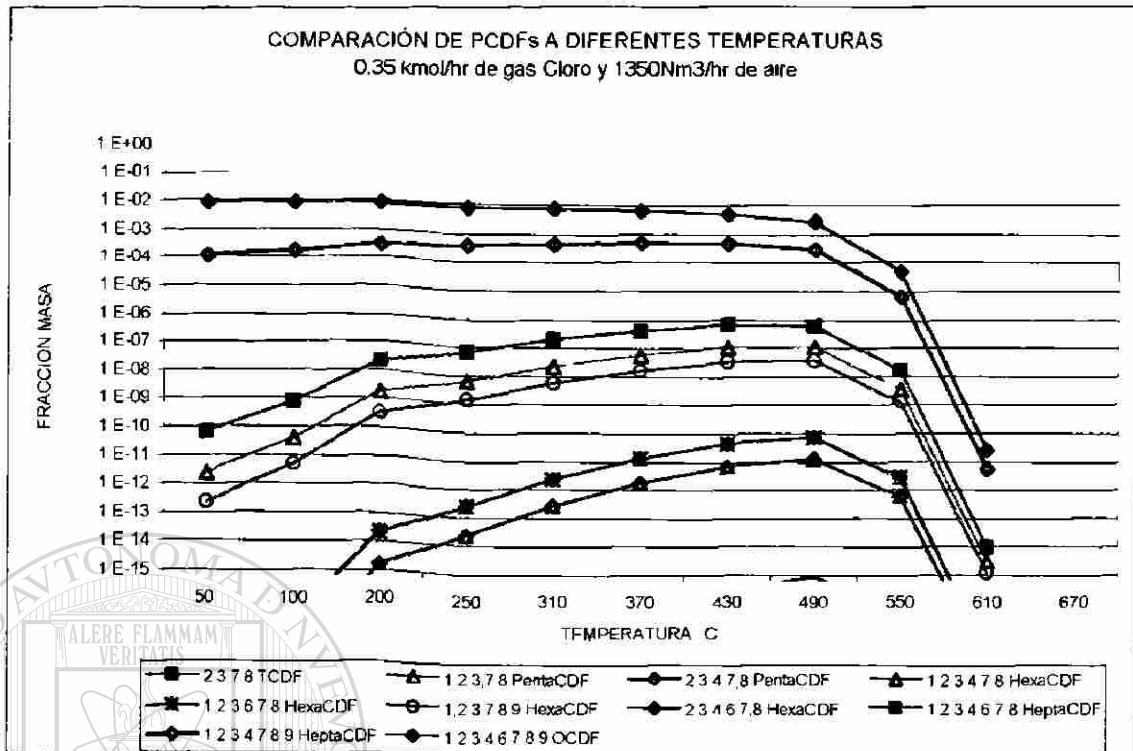


Figura 18. Resultados de la simulación de los PCDFs(10 compuestos tóxicos) a 1,350Nm<sup>3</sup>/hr de aire, 0.35 kmol/hr de gas Cloro y diferentes temperaturas.

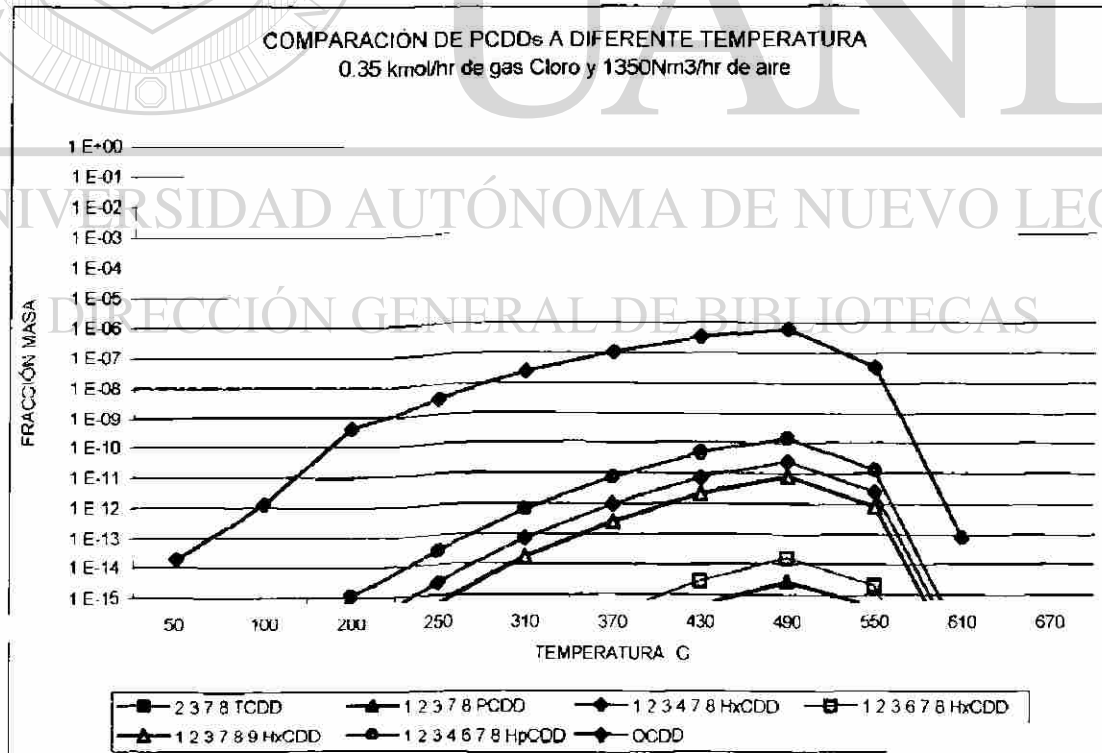


Figura 19. Resultados de la simulación de los PCDDs(7 compuestos tóxicos) a 1,350Nm<sup>3</sup>/hr de aire, 0.35 kmol/hr de gas Cloro y diferentes temperaturas.

## ANEXO E

Cálculo del porcentaje en exceso de aire del  
sistema analizado



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**ANEXO E  
CÁLCULO DEL PORCENTAJE EN EXCESO DE AIRE DEL SISTEMA ANALIZADO**

$$10.3067704 \text{ C} + 23.528 \text{ H}_2 + 44.1415 \text{ O}_2 = 10.30677 \text{ CO}_2 + 23.528 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{teórico } \text{O}_2 = 44.1415 \text{ kmol de } \text{N}_2 = 146 \text{ aire teórico} = 190.265262$$

$$\begin{aligned} \text{alimentado } \text{O}_2 &= 88.4688 \\ \text{aire alim.} &= 98.74 \text{ kmol de aire} \end{aligned}$$

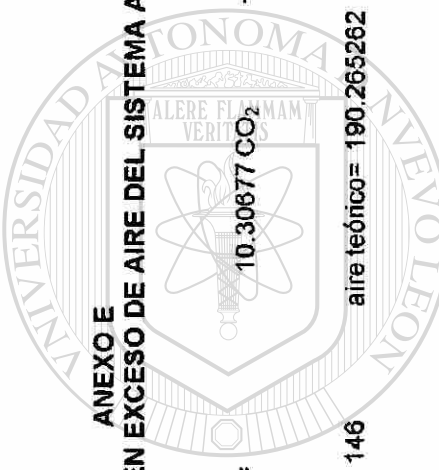
%peso	aire
N <sub>2</sub>	76.8
O <sub>2</sub>	23.2

%aire	=	97.7418
exceso	=	97.7418
%aire	=	97.7418
exceso	=	97.7418

AIRE EN EXCESO= AIRE ALIM-AIRE TEORICO/AIRE TEORICO

$$44141.5 \text{ mol O}_2 = 210113.7 \text{ mol aire} = 210.11373 \text{ kmol aire}$$

$$\text{mol O}_2 = 4.76 \text{ mol de aire}$$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## GLOSARIO

PCDDs: Dibenzodioxinas policloradas.

PCDFs: Dibenzofuranos policlorados.

PCDD/Fs: Dibenzodioxinas/furanos policloradas.

Organoclorados: Compuestos que en su estructura contienen átomos de carbono y cloro.

HEA: Horno eléctrico de arco.

ng: Nanogramos ( $10^{-9}$  gramos).

I-TEQ: Cantidad de toxicidad equivalente internacional.

TEF: Factor de toxicidad equivalente.

Nm<sup>3</sup>: Metros cúbicos normales (medidos a 25°C y 1 atmósfera de presión).

USEPA: De las siglas en inglés de Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América.

TCDD: Compuestos Di bencénicos, con dos átomos de oxígeno y cuatro átomos de cloro en su estructura.

Penta-CDD: Compuestos Di bencénicos, con dos átomos de oxígeno y cinco átomos de cloro en su estructura.

Hexa-CDF, HexaCDD: Compuestos Di bencénicos, con uno ó dos átomos de oxígeno, respectivamente y seis átomos de cloro en su estructura.

Hepta-CDF, Hepta-CDD: Compuestos Di bencénicos, con uno ó dos átomos de oxígeno, respectivamente y siete átomos de cloro en su estructura.

OCDF, OCDD: Compuestos Di bencénicos, con uno ó dos átomos de oxígeno, respectivamente y ocho átomos de cloro en su estructura.

CG/DM: Cromatografía de Gases con detector de masas.

$G^{\ddagger}$ : Energía Libre de Gibbs Total

$\varepsilon_e$ : Coordenada de reacción de equilibrio.

## RESÚMEN AUTOBIOGRÁFICO

María de Lourdes Espino Zúñiga

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Tesis: Estudio termodinámico de la formación de dioxinas (PCDD/Fs) en la etapa de sinterización del proceso HY-RECOVERY

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

María de Lourdes Espino Zúñiga nació en Monterrey, Nuevo León, México, el 10 de Septiembre de 1977. Es hija del Sr. Francisco Espino Martínez y de la Sra. Mónica Zúñiga Torres. En Agosto de 1994 inicia sus estudios de Licenciatura con apoyo de la Fundación Martínez Sada. En Septiembre de 1999 recibió el título de Ingeniero Mecánico Administrador en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, con Mención Honorífica. En Septiembre del mismo año inició sus estudios de Postgrado, becado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), en la misma Facultad. Participó en el Diplomado sobre Impacto Ambiental organizado por FECIME, la Universidad Autónoma de Nuevo León y el Instituto Tecnológico de Educación Superior de Monterrey.



