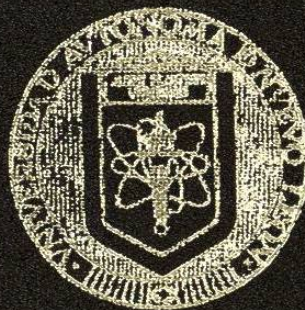


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

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

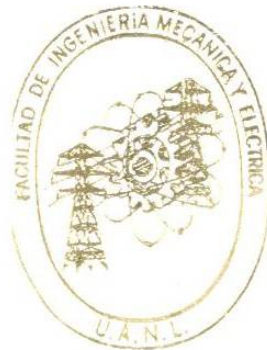


1020147527

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 ZUÑIGA

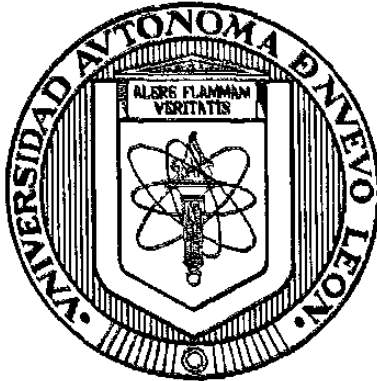
CIUDAD UNIVERSITARIA

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**

PRESENTA:

MARIA DE LOURDES ESPINO ZÚÑIGA

CIUDAD UNIVERSITARIA

MAYO DE 2002

972 551

TH
25853
.M2
F1M2
2002
.E8

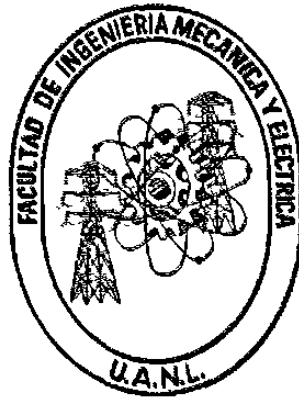


FONDO
TESIS

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

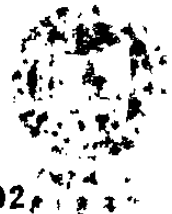
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA:

MARIA DE LOURDES ESPINO ZÚÑIGA

CIUDAD UNIVERSITARIA

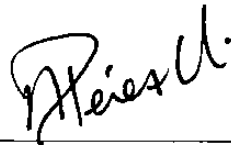
MAYO DE 2002



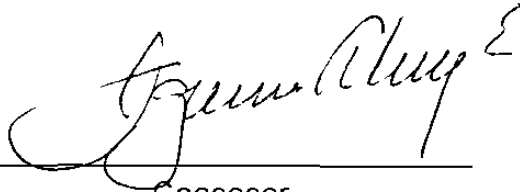
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

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



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

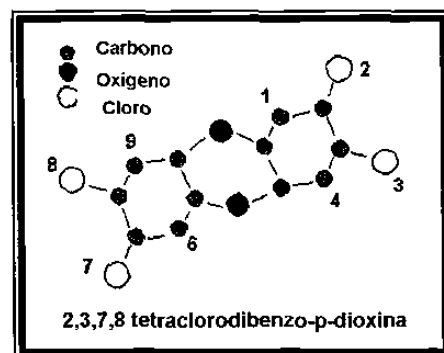
5.2.3 Estructuras moleculares	44
5.3 Condiciones de operación	44
5.4 RGIBBS	45
5.5 Otras funciones de ASPEN PLUS™	46
CAPÍTULO 6.- EXPERIMENTACIÓN	
6.1 Procedimiento para hacer el muestreo de materia prima	48
6.2 Pruebas realizadas en planta piloto	48
6.3 Información alimentada al programa Aspen Plus™	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
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

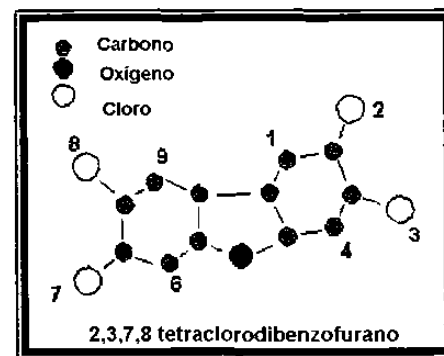
CAPÍTULO 1

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⁽¹⁾.

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⁽¹⁾.

Las dioxinas pueden ser producidas en muy diversos procesos industriales o en la combustión de desechos⁽²⁾. 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⁽³⁻⁶⁾.

La industria siderúrgica es una industria con un alto impacto ambiental. Un gran esfuerzo se ha hecho y se continúa 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^{®(7)}. 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 [™].

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.

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⁽⁸⁾, 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⁽⁵²⁾, en el cual se tiene un límite de emisión de 1 ng I-TEQ/Nm³ (para una definición de I-TEQ/Nm³ ver la sección 2.1.3) y en Japón se tiene un límite de emisión de 1 ng I-TEQ/Nm³ para las industrias ya instaladas y 0.1 ng I-TEQ/Nm³ para las nuevas fabricas que producen acero^(5 9).

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 detoxificarlos. Resisten por tanto la degradación biológica.
- ☒ Son más solubles en grasas que en agua, por lo que tienden a bioacumularse⁽¹⁰⁾.

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⁽²⁾.

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⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

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

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

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⁽¹⁸⁾.

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⁽¹⁷⁾.

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⁽¹⁷⁾.

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⁽¹⁷⁾.

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⁽²⁸⁾, ver Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Factores de toxicidad equivalente para las dioxinas, según USEPA⁽¹⁾

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

Eriksson y Spencer⁽²²⁾, 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⁽²³⁾ en 1998, en la cual utilizan el programa IVANTHERMO e información de las propiedades termodinámicas determinadas por Gurvich⁽²⁴⁾ 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⁽²⁵⁾, en esta utiliza las propiedades reportadas por Benson⁽²⁶⁾ y Sahub⁽²⁷⁾. 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⁽⁵⁾ 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⁽²⁸⁾, 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⁽²⁹⁾, 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⁽³⁰⁾ 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⁽³¹⁾, 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

Tysklind³²⁾ 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/Nm³ 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/Nm³ 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 hornos³³⁾.

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

La emisión de dioxinas al ambiente en el proceso de combustión puede ser explicado por medio de cuatro teorías³⁴⁻³⁶⁾, 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.

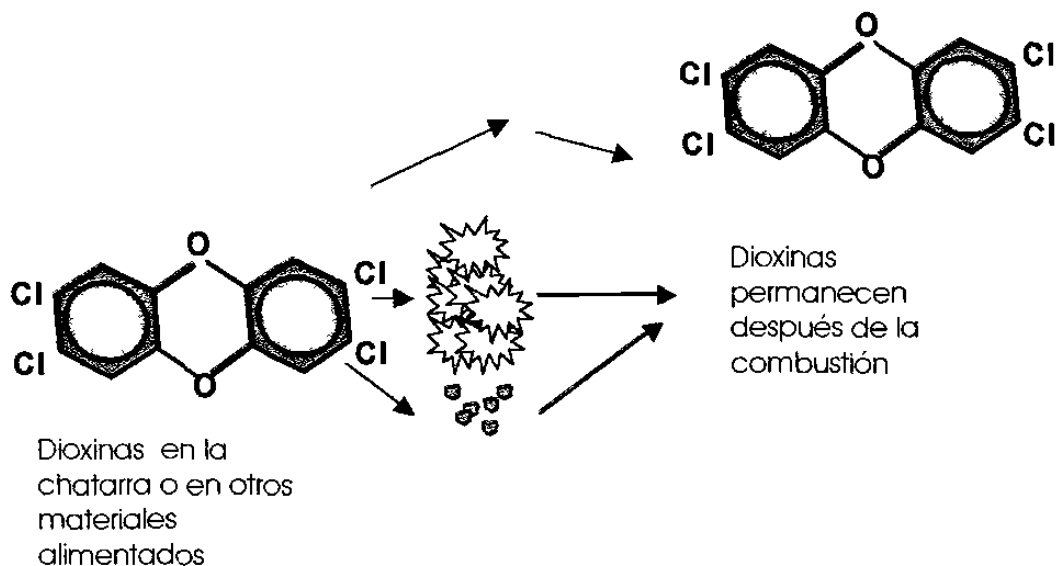


Figura 2.1 Presencia de dioxinas en materias primas y después del proceso de transformación

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^(37,38), 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⁽³⁹⁾.

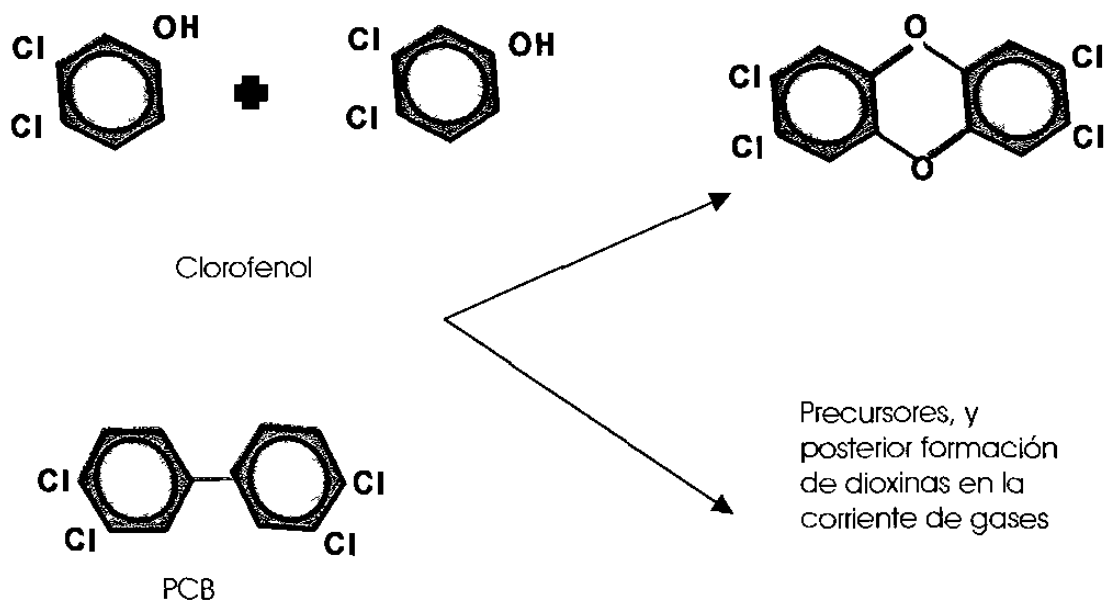


Figura 2.2 Formación de dioxinas a partir de precursores clorados

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⁽³⁴⁾.

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⁽³⁹⁾ y posteriormente la molécula tipo dioxina.

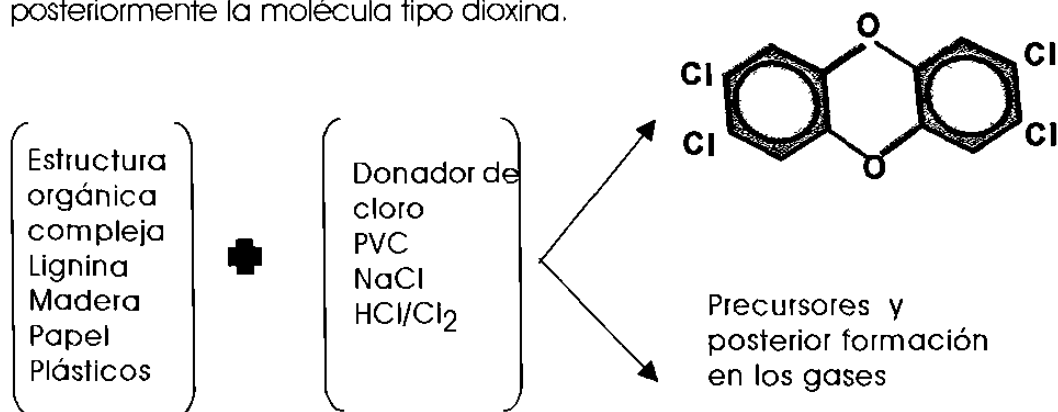


Figura 2.3 Formación de Dioxinas y/o precursores a partir de compuestos orgánicos y donadores de cloro

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

De acuerdo a las investigaciones de Hagenmeier y Vogg³⁴⁾, 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⁽⁴⁰⁻⁴²⁾

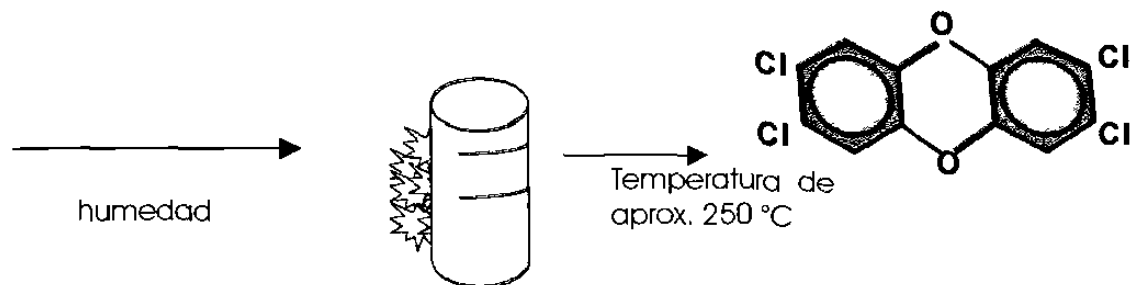


Figura 2.4 Formación de dioxinas por "de novo síntesis"

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.

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^[43].

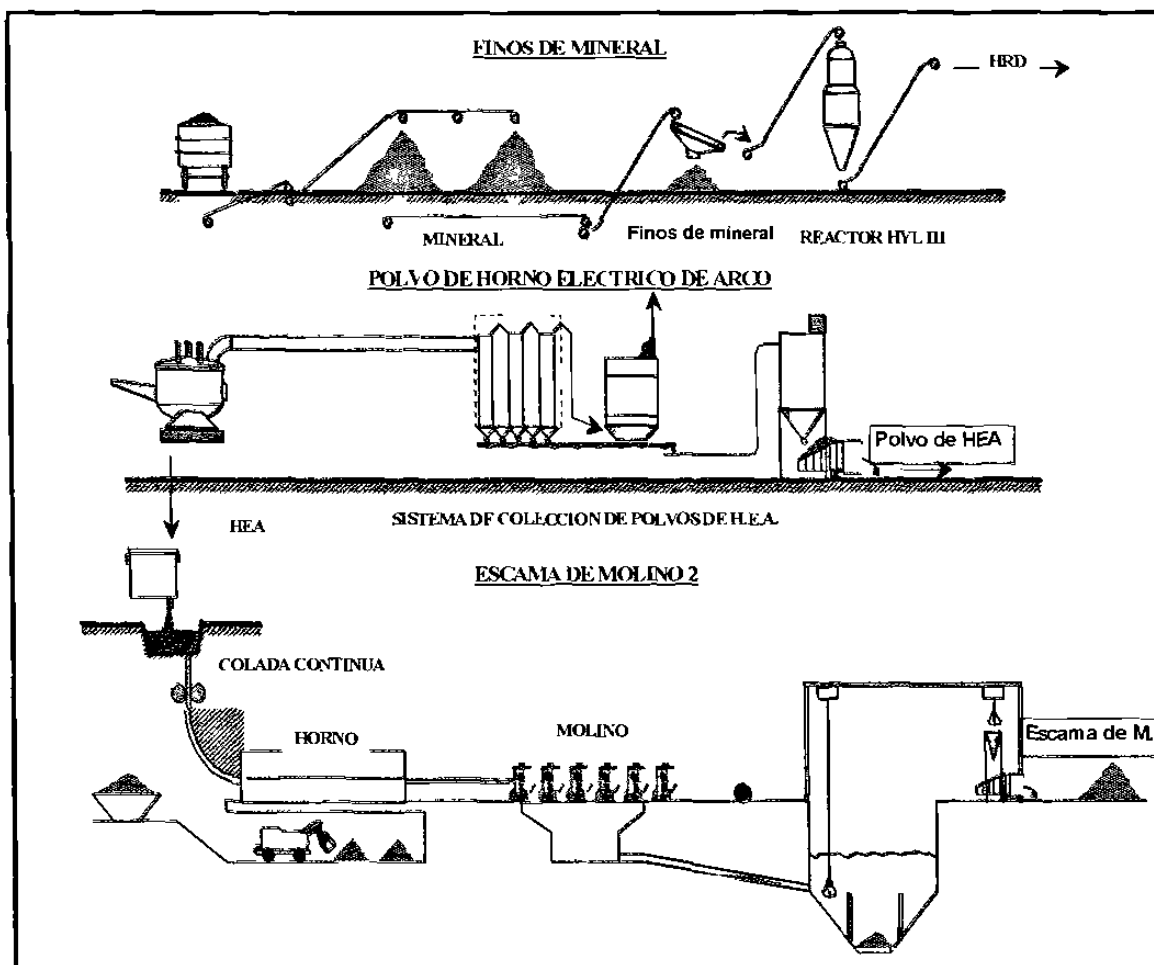


Figura 3.1 Colección de finos de mineral, polvo de horno eléctrico de arco (HEA) y escama de molino

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.

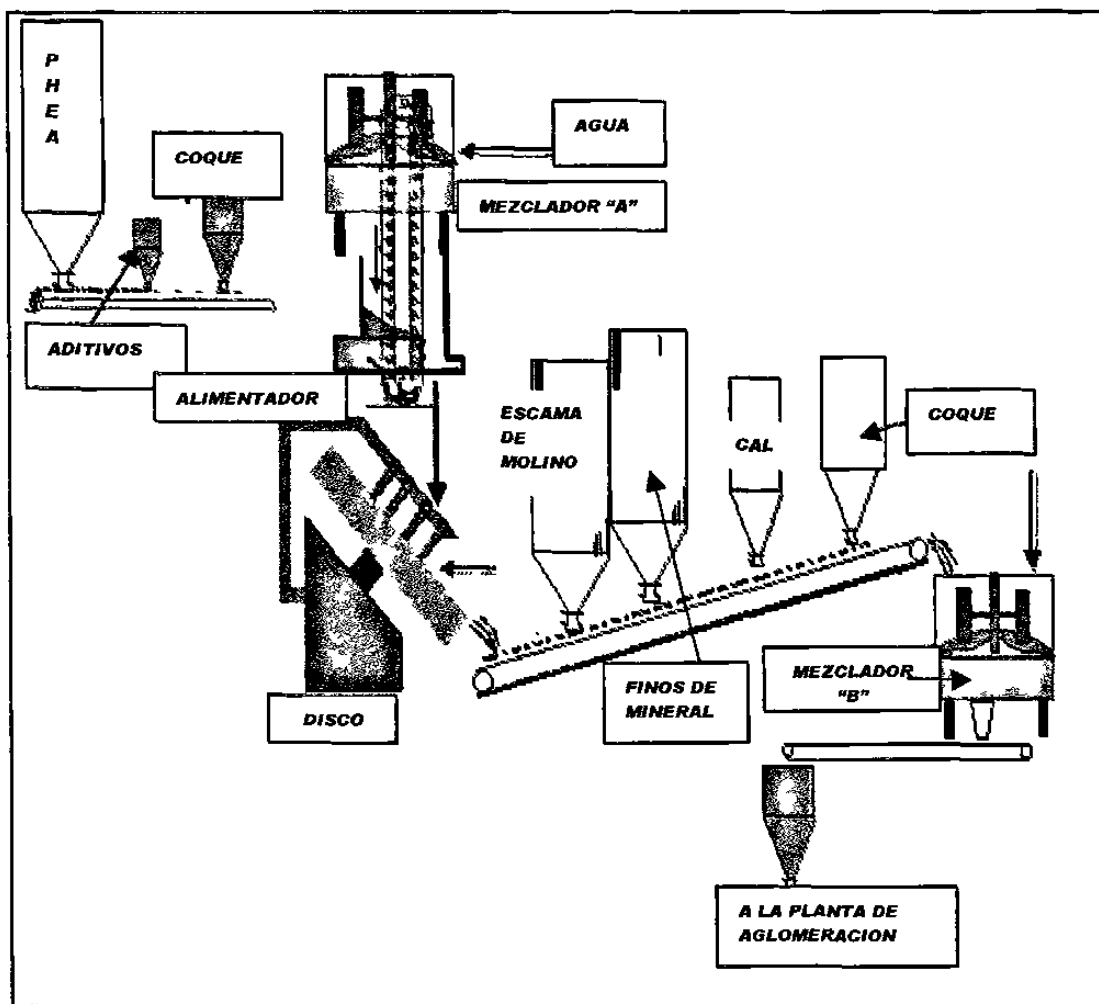


Figura 3.2 Obtención de la mezcla de polvos de horno eléctrico, escama de molino y finos de mineral de hierro

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.

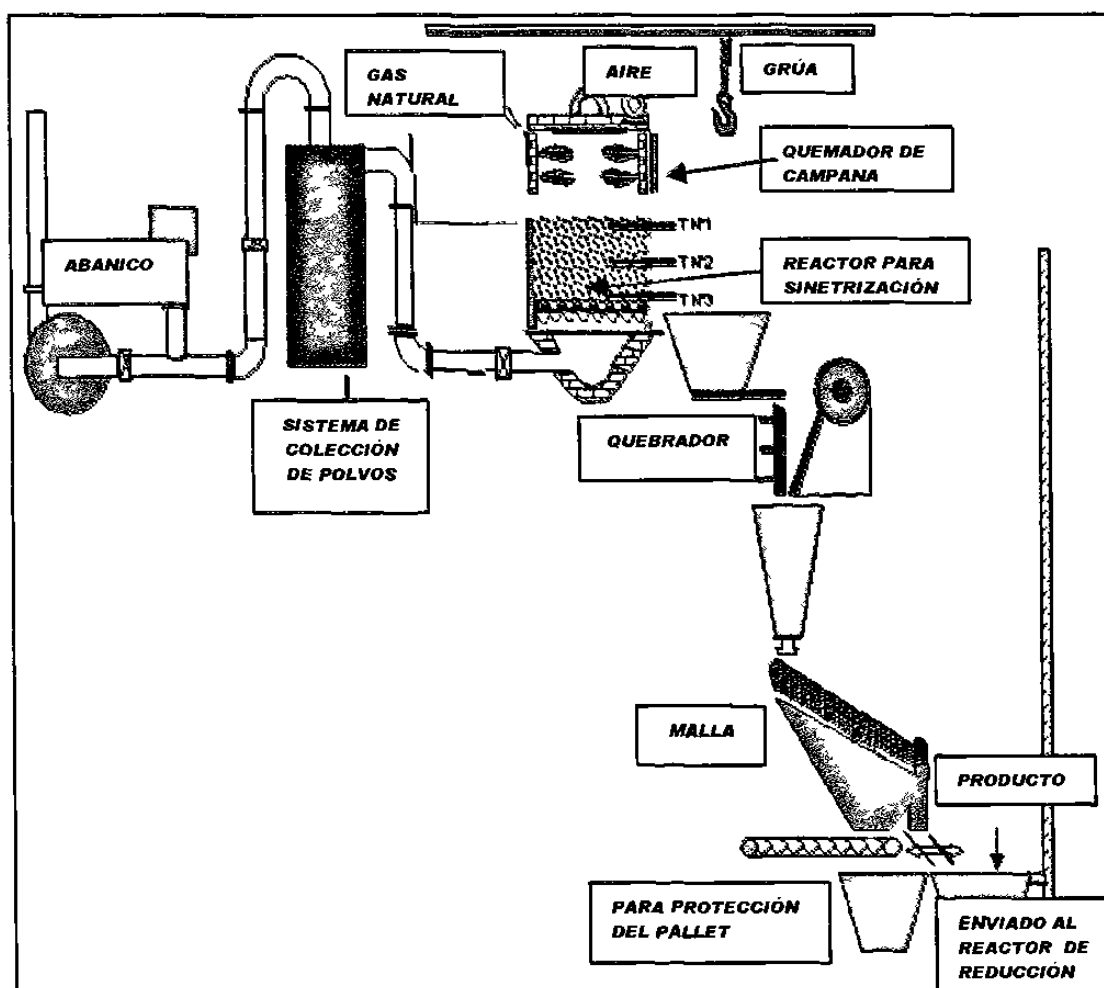


Figura 3.3 Diagrama de una planta de sinterizado para el proceso HY- RECOVERY

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.

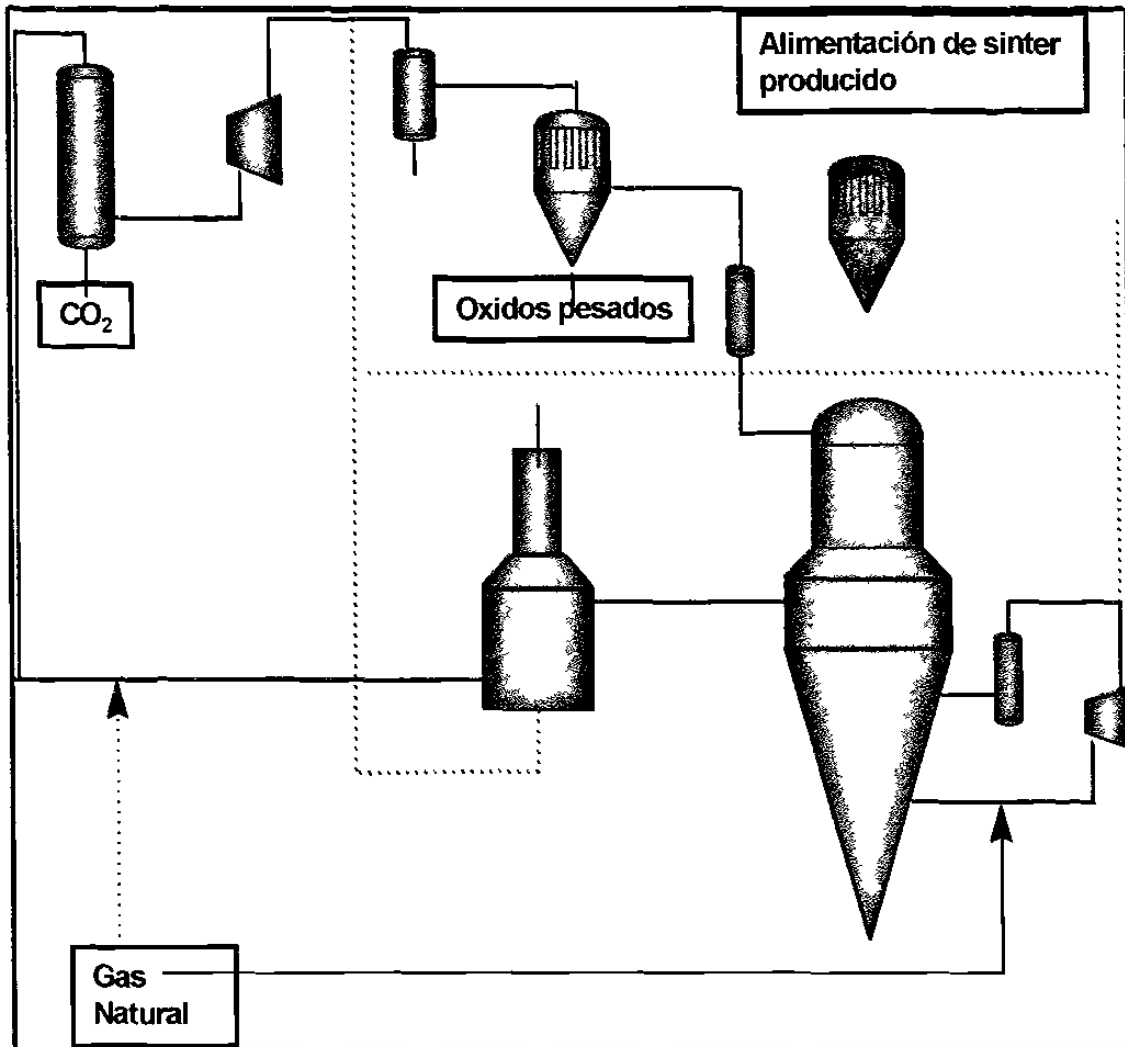


Figura 3.4 Reducción del sinter y remoción de metales pesados (Zn, Pb, Cd).

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.

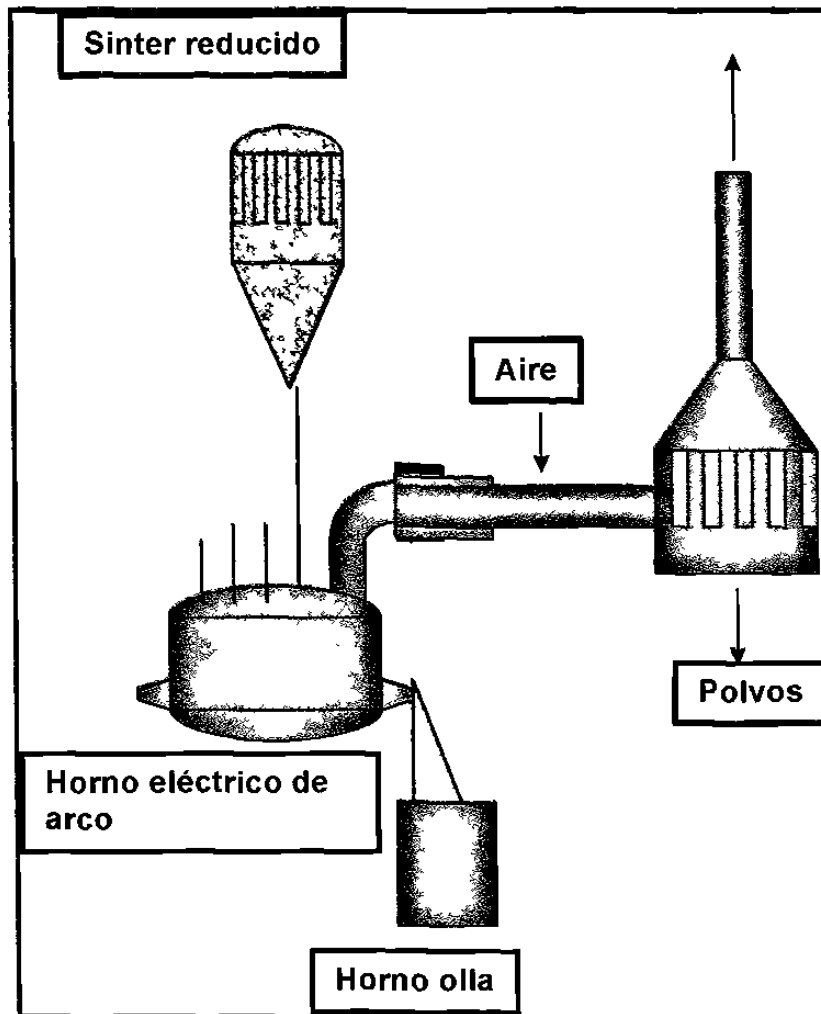


Figura 3.5 Esquema de proceso de aceración en horno eléctrico de arco

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).

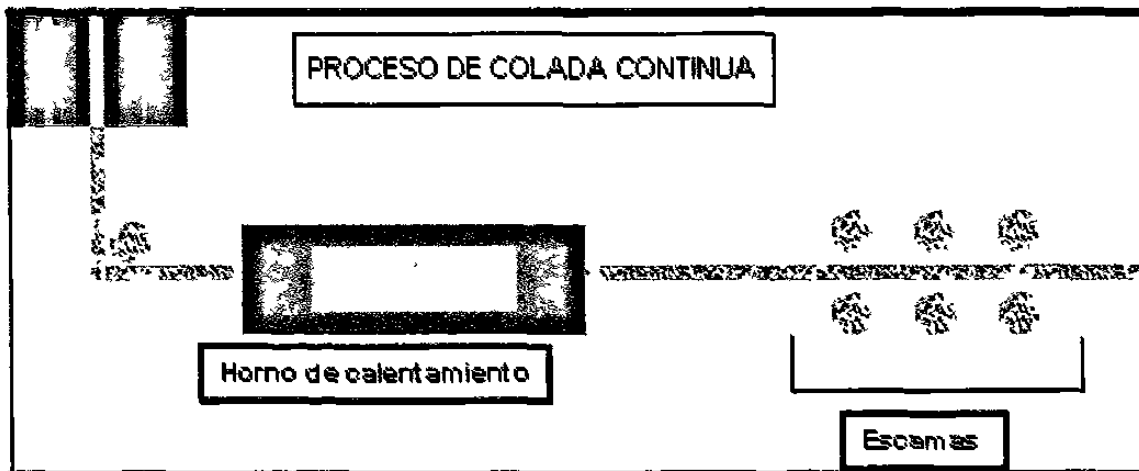


Figura 3.6 Proceso de colada continua

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

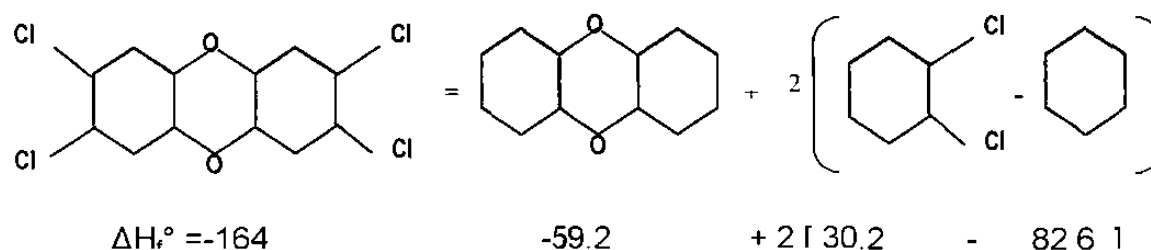
conclusiones basadas en las relaciones de energía que ligan las etapas iniciales y finales del proceso.

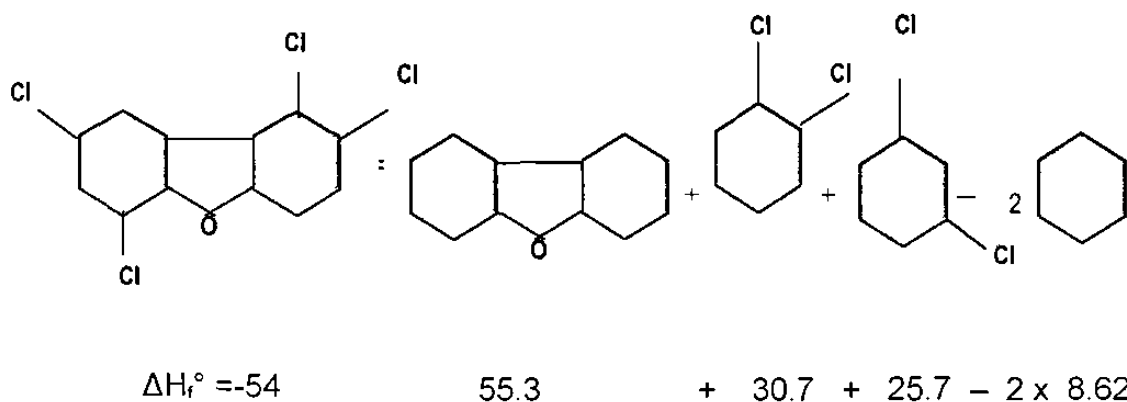
4.1 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DIOXINAS (PCDD/Fs)

Para todas las dioxinas ya se ha estimado la entalpía de formación (ΔH_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⁽⁴⁴⁾, 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 bencenos 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^[45]. Para las dioxinas se obtuvieron de información publicada por Berchtold en 1989^[46]. Dicha información fue obtenida por el método de correlación de presión de vapor el cual previamente había sido desarrollado.

Los procesos naturales o espontáneos pasan del estado ordenado al desordenado e incrementan su entropía^[45]. Dicha propiedad termodinámica ya ha sido estimada para las dioxinas^[44] 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^[44], 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⁽⁴⁵⁾ 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.

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, $(dG')_{T,P} = 0$. 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' en función de ε (coordenada de reacción). Como ε 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 ε . Las flechas marcadas en la Figura 4.1 indican la dirección de los cambios en $(dG')_{T,P}$, que son posibles considerando la reacción, teniendo la coordenada de reacción su valor de equilibrio, ε_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' para T y P dadas, sujetas a las restricciones de material. Una vez que el equilibrio se ha alcanzado, no se presentan cambios posteriores.

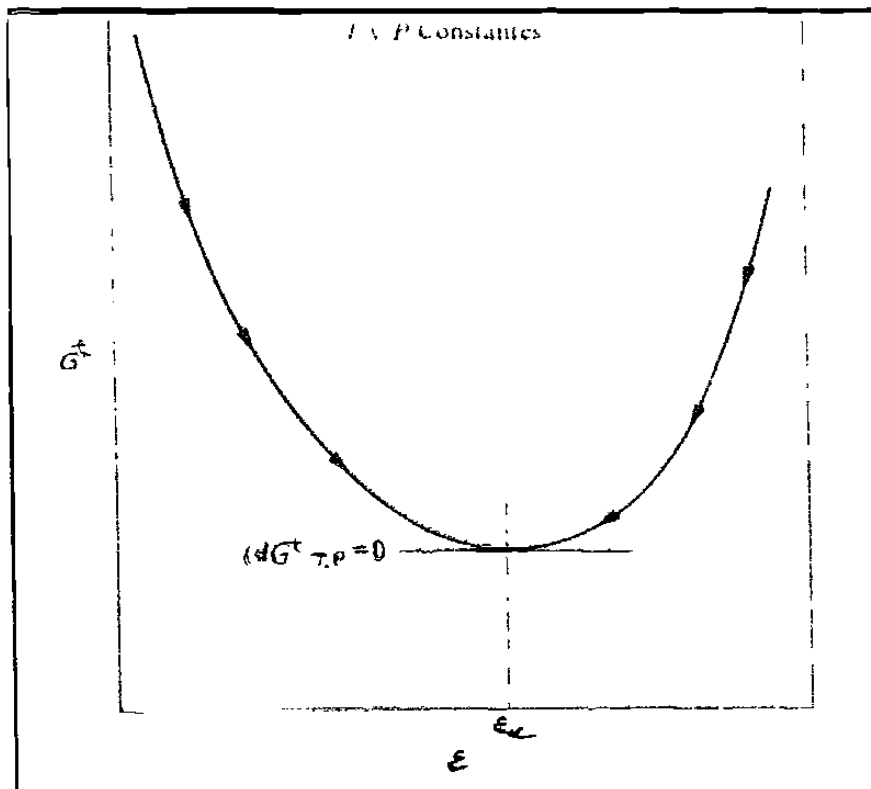


Figura 4.1 Energía total de Gibbs en relación con la coordenada de reacción.

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 (ΔH), generalmente a 298.15°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°) sea conocida, usualmente a 298.15°K (a través de la S° se obtuvo la G° , ver Anexo A).

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

donde J es una constante de integracion, sustituyendo la ecuacion de la capacidad calorífica (C_p), (en el presente trabajo se alimentaron los valores del C_p , determinados para los PCDD/Fs por O.Dorofeeva⁴⁴), 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 Lydersen⁴⁷⁾, según las relaciones:

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

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

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

Tabla 4.1 Incrementos Δ para anillos⁽⁴⁷⁾, para determinar T_c y presión P_c .

Grupo	Δ_T	Δ_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
Cl	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 gas⁴⁵, 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, ω , 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).

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(ω), a través de la relación propuesta por Edmister⁽⁴⁷⁾:

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

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 Pitzer⁴⁷, 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:

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

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

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 (ν_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 ε 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 $n_i = n_{i,0}$, hasta un estado alcanzado tras un avance arbitrario de la reacción, se escribe:

$$\int_{n_{i,0}}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (4.16)$$

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

siendo la sumatoria sobre todos los componentes la siguiente:

$$n - \sum n_{i,0} + \varepsilon \sum v_i \quad (4.18)$$

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

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

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 (ε_j), donde el subíndice j es el índice de la reacción. Teniendo ahora la fracción molar como:

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

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:

$$(G^t)_{T,p} = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (4.21)$$

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^t 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⁽⁴⁹⁾. 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, λ_k , uno por cada elemento, multiplicando el balance de cada elemento por su λ_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