

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS MONTERREY
DIVISION DE GRADUADOS EN INGENIERIA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA**



**DIAGNOSTICO AMBIENTAL Y PLANTEAMIENTO DE
ALTERNATIVAS DE CAMBIO PARA LA MINIMIZACION
DE RESIDUOS PELIGROSOS EN EL HORNO
DE FUNDICION DEL VIDRIO**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL**

MARCO VINICIO GOMEZ PALOMARES

MONTERREY, N. L.

ENERO 2000

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS MONTERREY**

**DIVISION DE GRADUADOS EN INGENIERIA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA**



**DIAGNOSTICO AMBIENTAL Y PLANTEAMIENTO DE
ALTERNATIVAS DE CAMBIO PARA LA MINIMIZACION DE
RESIDUOS PELIGROSOS EN EL HORNO DE FUNDICION
DEL VIDRIO**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA
AMBIENTAL**

MARCO VINICIO GOMEZ PALOMARES

MONTERREY, N.L.

ENERO 2000

*“Trabajo, juego, amistad, felicidad, amor y familia,
son cosas sencillas de la vida,
cosas que no debemos olvidar”*

DEDICATORIAS

A Dios,

Por darme mi vida, la fuerza, la felicidad y las sonrisas, que he compartido con quienes amo, mi familia.

A mis padres,

Enrique y Luz del Carmen, por su apoyo incondicional, sus sonrisas, sus regaños y su confianza, pero sobre todo por su amor.

A mis Hermanos,

Enrique, Luz del Carmen y Alejandro, por estar siempre conmigo donde me encuentre, cuenten conmigo siempre.

A mi ahijada,

Luz del Carmen, por traernos tanta felicidad. Te quiero.

A mi compadre y cuñada,

Samuel y Briguette, por subirse a la nave y compartir el viaje con todos nosotros.

AGRADECIMIENTOS

AI CONACYT,

Por su apoyo y compromiso con la investigación.

AI ITESM,

Por su contribución en la formación de jóvenes investigadores y profesionistas.

AI PGIT,

A su directora Dra. María del Socorro Marcos, al coordinador Lic. Humberto Urbina y al equipo de trabajo que lo conforma.

A mi asesor y sinodales,

Dr. Belzaeth Treviño, Ing. David Guerra e Ing. Erick Santos, por su apoyo y ayuda para la realización de este trabajo.

A VITRO,

Por su compromiso con este proyecto. En especial al Ing. Hector Pulido e Ing. Tomás Hernández, por contribuir con su apoyo y conocimiento, pero sobretodo por su amistad.

A mis amigos,

Por compartir otra etapa mas de mi vida pasando por las mismas puertas. Ellos saben quienes lo lograron. Suerte.

A los que hicieron posible este proyecto de una forma u otra,

Dr. Enrique Gómez M., Ing. Enrique Gómez P., Dr. Ricardo Flores Z., Ing. David Guerra, Ing. Hector Pulido, Ing. Tomás Hernández, Dra. Claudia Nassaralla, Ing. Margarito Martínez, Ing. Marco Martínez, Ing. Roberto Zamudio, Ing. Alejandro Valdez, Ing. Edmundo Mendoza, a mis maestros, amigos y a todos aquellos que no mencione pero que están presentes. Muchas gracias.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

1. INTRODUCCION.	1
1.1 Historia del vidrio.	1
1.2 Industria, medio ambiente y México.	2
1.3 Problemática y objetivo de la investigación.	3
2. ANTECEDENTES.	6
2.1 El vidrio y sus principios.	6
2.1.1 Materias primas.	8
2.2 Descripción general del proceso.	11
2.2.1 Funcionamiento y composición de hornos.	17
2.2.2 Materiales refractarios.	20
2.3 Condiciones de operación de los materiales refractarios.	22
2.3.1 Propiedades físicas importantes de los materiales refractarios.	23
2.3.2 Tipos de refractarios y ubicación en puntos críticos del horno.	24
2.3.3 Operación de los materiales refractarios utilizados en los intercambiadores.	25
2.3.3.1 Desempeño y localización de zonas para materiales refractarios básicos en los intercambiadores de calor.	27
2.4 Importancia de la minimización de residuos.	32
2.5 Programa de minimización de residuos, auditoría ambiental y estrategias de manejo de residuos.	34
2.6 Identificación de residuos peligrosos.	38
2.6.1 Caracterización CRETIB e impacto ambiental.	39
2.6.2 Impacto ambiental del Cr ⁺⁶ .	41
3. METODOLOGIA.	44
3.1 Diagnóstico del proceso.	44
3.1.1 Condiciones de operación y materiales refractarios.	44
3.1.2 Balance de materia.	45
3.1.3 Jerarquización de residuos.	47
3.2 Identificación de mecanismos de origen y planteamiento de alternativas.	50
4. DIAGNOSTICO DEL PROCESO .	51
4.1 Condiciones de operación.	51
4.2 Materiales refractarios utilizados en los intercambiadores de calor.	57
4.3 Generación de escoria en los intercambiadores.	59

4.4 Balance de materiales.	63
4.5 Jerarquización de residuos.	64
5. IDENTIFICACION DE MECANISMOS DE ORIGEN.	69
5.1 Teoría del origen de la generación de cromo hexavalente en hornos fundidores de vidrio.	69
5.1.1 El sistema CaO-Cr ₂ O ₃ .	69
5.1.2 Formación de Cr ⁺⁶ en refractarios compuestos de magnesita y cromita.	74
5.2 Investigaciones realizadas en refractarios básicos.	78
5.2.1 Variables consideradas en distintas investigaciones.	78
5.2.2 Contenido inicial de Cr ⁺⁶ en el refractario.	80
5.2.3 Efectos de la temperatura.	81
5.2.4 Efectos de la alcalinidad.	83
5.2.5 Efecto del tamaño de partícula.	85
5.2.6 Análisis microestructural.	88
5.3 Planteamiento de árbol causa - efecto.	89
5.3.1 Planteamiento de los principales mecanismos.	90
6. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE CAMBIO.	93
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	105
BIBLIOGRAFIA.	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Generación de residuos en la industria.	3
Figura 2. Diagrama de flujo de proceso en la fabricación de vidrio.	12
Figura 3. Horno de fundición típico tipo sideout.	19
Figura 4. Condiciones que afectan la operación del refractario en el regenerador.	30
Figura 5. Interacción entre la industria y los ramos ambientales.	33
Figura 6. Diagrama de flujo para la elaboración de una auditoría ambiental.	36
Figura 7. Diagrama tradicional para el manejo de los residuos (EPA).	36
Figura 8. Operaciones unitarias para el proceso de fundición del vidrio.	44
Figura 9. Entradas y salidas en la operación de fundición.	46
Figura 10. Secciones del horno vista superior.	52
Figura 11. Diagrama horno M-5.	54
Figura 12. Distribución de los puertos de fundición.	56
Figura 13. Arreglo de materiales refractarios en los regeneradores.	57
Figura 14. Conformación del intercambiador de calor.	59
Figura 15. Intercambiadores generadores de escoria con cromo.	61
Figura 16. Perfil de temperatura en sección media y baja del intercambiador.	62
Figura 17. Balance de materiales en horno de fundición.	64
Figura 18. Diagrama de fases del Sistema $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de reducción.	70
Figura 19. Sistema del $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$.	71
Figura 20. Diagrama de fases $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ revisada por Villiers y Kaiser.	73
Figura 21. Sección parcial del diagrama de fases $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$.	82

Figura 22. Efecto de la temperatura y la alcalinidad en la formación de Cr^{+6} contenida en refractarios compuestos de magnesita y cromita a una atmósfera de presión.	84
Figura 23. Efecto de la alcalinidad en la formación de Cr^{+6} en refractarios compuestos de magnesita y cromita a 700°C .	85
Figura 24. Efecto del tamaño de partícula de la cromita en la formación de Cr^{+6} .	87
Figura 25. Imágenes electrónicas de refractarios compuestos de magnesita y cromita.	88
Figura 26. Mapa de rayos X composicional del fabricante C y el fabricante A respectivamente.	89
Figura 27. Arbol de causa - efecto en la formación de cromo hexavalente.	90
Figura 28. Identificación de la zona de operación del material refractario y generación de cromo hexavalente	91
Figura 29. Principal mecanismo de generación de Cr^{+6} .	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rango de composición del vidrio comercial.	7
Tabla 2. Composición típica del vidrio.	7
Tabla 3. Composición y propiedades selectas de materiales refractarios básicos.	22
Tabla 4. Composición y propiedades selectas de refractarios óxidos de alta resistencia.	22
Tabla 5. Características de lixiviado (PECT).	39
Tabla 6. Propiedades físicas del Cr ⁺⁶ .	43
Tabla 7. Escala utilizada en la evaluación.	48
Tabla 8. Matriz de relación entre residuos.	49
Tabla 9. Matriz de ponderación de los residuos identificados.	49
Tabla 10. Resumen de datos horno M-5.	51
Tabla 11. Temperaturas de las cámaras.	53
Tabla 12. Temperaturas de bóveda.	55
Tabla 13. Temperaturas del refinador.	55
Tabla 14. Consumo de combustible y alimentación de aire.	56
Tabla 15. Composición porcentual de refractarios sílica.	58
Tabla 16. Composición porcentual de refractarios básicos.	58
Tabla 17. Propiedades del material refractario básico.	60
Tabla 18. Perfil de temperaturas regeneradores 3 y 4.	62
Tabla 19. Balance de materiales.	63
Tabla 20. Residuos generados en el proceso de fundición de vidrio.	64
Tabla 21. Ponderación de criterios a evaluar.	65

Tabla 22. Escala utilizada en la evaluación de residuos.	65
Tabla 23. Descripción de residuos a evaluarse.	65
Tabla 24. Matriz de jerarquización para el criterio económico.	66
Tabla 25. Matriz de jerarquización para el criterio ambiental.	66
Tabla 26. Resumen de los residuos identificados en el proceso.	67
Tabla 27. Matriz ponderada del residuo a jerarquizar.	68
Tabla 28. Residuos jerarquizados.	68
Tabla 29. Fases estables dadas a un rango de temperatura y baja presión de oxígeno.	71
Tabla 30. Fases estables y fracción molar (Cr^{+6}/Cr^a total) dadas en un rango de temperatura.	72
Tabla 31. Estados de oxidación del cromo.	77
Tabla 32. Rango de composición comercial de refractarios compuestos de magnesita y cromita.	78
Tabla 33. Rango de Cr^{+6} encontrado en varios tipos de refractarios compuestos de magnesita y cromita de cuatro diferentes fabricantes (tamaño de partícula 0.075mm.)	80
Tabla 34. Composición química del refractario compuesto de magnesita y cromita usados para determinar los efectos de la temperatura en la formación de Cr^{+6} .	83
Tabla 35. Relación entre el perímetro de partículas de cromita y el contenido de Cr^{+6} .	87

RESUMEN

En los materiales refractarios que presentan compuestos de magnesita y cromita como componentes mayores ($\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) la formación de cromo hexavalente es principalmente por la reacción entre el CaO y el Cr_2O_3 . Este trabajo también expone que al incrementar el rango de alcalinidad CaO/SiO_2 se incrementa la concentración de Cr^{+6} , y al mismo tiempo que al disminuir la temperatura en los refractarios compuestos de magnesia y cromita se incrementa la formación de Cr^{+6} ya que este es estable a bajas temperaturas. También se mencionan otros mecanismos de generación en la interfase por el contacto entre el calcio y la cromita; y que un incremento en el tamaño de partícula disminuye el contenido de cromo hexavalente ya que al tener mayor tamaño de partícula se tiene menos superficie de contacto por unidad de volumen.

Se realizó una auditoría ambiental de residuos en el horno de fundición tipo side-out de vidrio borosilicato. Se llevo a cabo una jerarquización de residuos presentados en el horno de fundición, desde el punto de vista normativo y económico. Como resultado de la auditoría y de la jerarquización de residuos se identificó al residuo sólido formado por la composición de escoria y material refractario tipo básico impregnado de cromo hexavalente como el de mayor importancia. Este tipo de residuo es considerado como residuo sólido peligroso por su alta concentración de cromo hexavalente sobrepasando la norma oficial por arriba de las 5 ppm. Este tipo de residuo se presenta en los regeneradores del horno, debe de ser confinado por su alta toxicidad al ambiente y el riesgo que presenta para la población; para lo cual se necesita un tipo de transporte y mano de obra especializada tanto para recoger la escoria, para el arreglo del material en los intercambiadores, y por otro lado debe de ser considerada la pérdida de materiales refractarios durante la campaña, la combinación de estos factores hacen que los costos generados por este desperdicio afecten la operación del proceso.

El objetivo de esta investigación fue el de identificar los mecanismos de origen de la generación del cromo hexavalente y el encontrar la alternativa de cambio que sea la más factible y que se adecue a las necesidades de la operación y por lo tanto de la empresa.

Las principales causas de generación de cromo hexavalente fueron la cantidad de óxido de calcio que presentaba el material, la alcalinidad de este y la temperatura a la cual estaba siendo sometido el material. Para esto fueron tomados en cuenta los diagramas de fase CaO y Cr₂O₃ donde se puede apreciar los compuestos que generan cromo hexavalente, los perfiles de temperatura en operación, su composición y su alcalinidad.

Se llegó a la determinación de la alternativa de un nuevo material el cual debe de contar con las mismas propiedades físicas de trabajo del material actual pero con distinta composición, disminuyendo la cantidad de CaO y la alcalinidad, tomando en consideración su microestructura y componentes, dando como resultado la disminución de la concentración de Cr⁺⁶ que se estaba presentando, la disminución de la cantidad de material refractario presentado como escoria y buenas condiciones de operación, logrando ser una alternativa económicamente y ambientalmente factible.

1. INTRODUCCION.

1.1 Historia del vidrio.

La fabricación del vidrio se remonta a la edad del bronce y del acero, mas su invención hasta la fecha no se ha podido precisar. Se le atribuye a los Fenicios y Egipcios (alrededor de 5000 años a. de C.) de ser los primeros en crear la industria del vidrio y de obtener un relativo adelanto en su fabricación, éste se obtuvo como algunos subproductos de los hornos de alfarería, donde se producía una loza de polvo de cuarzo, a una temperatura de unos 900 grados centígrados, provocando una vitrificación especial; después de ellos continuaron los Romanos que emplearon por mucho tiempo la vidriera egipcia y mantuvieron un monopolio de producción y ventas de vidrio.^[1]

Fue hasta el siglo XVIII en que se generalizó la fabricación del vidrio por todo el mundo civilizado; todos los procedimientos que se siguieron para el trabajo del vidrio hasta principios del presente siglo fueron exclusivamente manuales, comenzando la fabricación mecánica en el año de 1880 por el inglés Ashley y poco después el americano Owens, quienes idearon sistemas por aspiración para la fabricación de botellas y frascos, motivando con esto el incremento en el uso de artículos de vidrio.^[1]

La industria del vidrio propiamente dicha aparece en México a mediados del siglo XVI en la Cd. de Puebla; de aquí que se reconozca a la industria vidriera en el país, y específicamente en la región, como una de las actividades principales. Históricamente en México, la primera industria vidriera completa se estableció en Monterrey N.L. en el año de 1904, aunque sus actividades no fructificaron teniendo que cerrar. Fue hasta 1909 cuando en la misma ciudad de Monterrey se estableció Vidriera de Monterrey, teniendo como principal producción envases para la industria cervecera.^[2]

Para los años de 1920 se comenzó a satisfacer la demanda de otros productos. Ya en 1927 se instala la industria del vidrio encargada de producir artículos de cristalería. En los años 1930 aparece la Vidriera México en la ciudad de México y para 1936 la Fabrica Nacional de Vidrio en la misma ciudad. Para 1946 hay vidrieras en distintas partes de México, como Guadalajara, Monterrey, Estado de México y Puebla.

En el año de 1950 la industria transforma sus procesos. Con esta acción se fortaleció la industria del vidrio, formando agrupaciones en lugares estratégicos del país. La industria vidriera ha logrado cumplir con importantes avances en la industrialización del proceso.^[3]

1.2 Industria, medio ambiente y México.

La industria utiliza materias primas, energía, capital y trabajo humano para generar bienes socialmente deseables, pero también sus procesos productivos arrojan al ambiente residuos indeseables para los cuales generalmente, no hay precios positivos ni mercados (figura 1); entre los que se encuentran los residuos peligrosos.^[4]

Es innegable que el desarrollo industrial ha traído beneficios para el país, pero en muchos casos éste se ha realizado en forma no planeada y sin tomar en cuenta las repercusiones en el entorno natural. En muchos casos se ha descuidado la calidad del ambiente por la falta de control al que deben estar sujetos todos los residuos que se generan en los diversos procesos industriales y de servicios. Actualmente se enfrentan problemas en nuestro país generados por el manejo inadecuado de los residuos industriales peligrosos (RIP).^[5]

La problemática relacionada con los RIP es muy compleja e involucra aspectos técnicos, políticos y sociales, ya que el desarrollo que ha tenido el mundo y nuestro país no corresponde con un esfuerzo similar en el desarrollo de instalaciones apropiadas para el almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final para este tipo de residuos.^[7]

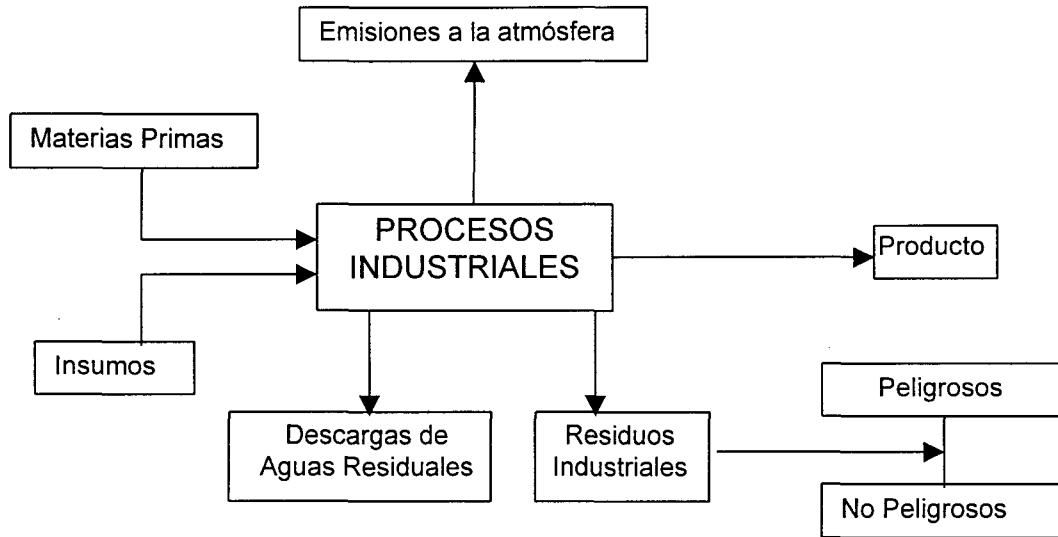


Figura 1. Generación de residuos en la industria.^[6]

Según la terminología internacional, México ha adoptado la clave CRETIB para definir los residuos peligrosos como: corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, inflamables y biológico infecciosos.

El criterio de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos y las Normas Oficiales Mexicanas (NOM-052-ECOL/1993 y NOM-053-ECOL/1993) al RIP como: *"todos aquellos residuos en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico infecciosas representen algún peligro para el equilibrio ecológico y al ambiente"*.^[8]

1.3 Problemática y objetivo de la investigación.

La industria en México es de gran importancia para su desarrollo económico, éste debe de ser competitivo, apegado a su sustentabilidad y a la protección del medio ambiente en la que se encuentra. Se puede mencionar que toda industria debe de contar con una política ambiental que sea exitosa donde los objetivos que

persiguen y la forma de llegar a ellos cuenta con el equilibrio necesario para lograrlos.

Uno de los riesgos ambientales asociado al crecimiento industrial es el uso intensivo de productos químicos que son precursores de residuos peligrosos, algunos de los cuales tienen características de peligrosidad para la salud humana y la de los ecosistemas. El daño que estas sustancias pueden causar depende en primera instancia de su grado de toxicidad, pero también de que los volúmenes de generación y su persistencia en el ambiente propicien que alcancen concentraciones suficientes para causar efectos nocivos. En este contexto, la preocupación por las sustancias químicas se centra en aquellas que poseen propiedades de alta toxicidad, de persistencia ambiental o de bioacumulación y que son generados por las actividades productivas. Los residuos son generados por casi todas las ramas de la industria moderna.

La composición real de un residuo (peligroso o no peligroso), no sólo es diferente entre sectores industriales, sino que puede ser distinta aún dentro de diferentes plantas de una misma rama industrial que fabrique los mismos productos o productos similares. Las razones son las diferencias fundamentales en el proceso, equipo, rutas, condiciones de reacción y de manera importante las técnicas de control de contaminantes aplicadas en cada industria.

En México se han acrecentado los problemas ambientales debido a la rápida y anárquica urbanización e industrialización que se ha tenido especialmente en ciertas zonas metropolitanas.^[5]

Actualmente, uno de los principales problemas que enfrenta la industria es el manejo de los residuos peligrosos que generan en sus procesos de producción ya que presentan un impacto ambiental directo al entorno, por consiguiente, es necesario el tomar las acciones correspondientes para la minimización de estos

residuos, consiguiendo ser una industria más eficiente y con menores riesgos al medio ambiente.

Junto con los grandes avances en la industrialización del vidrio, se ha presentado un mayor grado de generación de contaminación. Esta contaminación se puede apreciar tanto en emisiones, residuos sólidos, aguas residuales y calor.

En el presente trabajo se le da importancia a los residuos peligrosos generados por los materiales refractarios utilizados en el intercambiador de calor, conocidos como checkers; estos residuos ocasionan un gran impacto en el ambiente por su grado de toxicidad que presenta al haber terminado su vida de servicio. Para lograr entender completamente la generación de estos residuos es necesario el conocer el proceso de elaboración del vidrio, así como también examinar y comprender el funcionamiento y operación de los distintos hornos encargados de la fundición del vidrio y generadores de residuos peligrosos que se presentan como escoria.

Esta escoria es un residuo peligroso por su alta toxicidad al ambiente ya que cuenta con una alta concentración de cromo hexavalente.

El objetivo del presente trabajo es el de identificar los residuos generados en el proceso de fundición del vidrio en el funcionamiento de su horno, mediante el procedimiento de una diagnóstico ambiental industrial, y encontrar las estrategias y alternativas necesarias para lograr la minimización de los residuos peligrosos más importantes de acuerdo a criterios económicos y ambientales (ecoficientes).

A medida de que se logre este objetivo, la industria tendrá un beneficio tanto económico, social y ambiental dentro y fuera de ella ya que disminuirá el impacto negativo causado al medio ambiente, presentándose logros y acciones favorables hacia un país con objetivos sustentables.

2. ANTECEDENTES.

2.1 El vidrio y sus principios.

El vidrio es una mezcla de diversos componentes entre naturales y químicos. Para su fabricación, estos materiales deben de ser mezclados y fundidos en grandes hornos, donde dependiendo de los materiales añadidos, éste obtendrá diferentes clases de propiedades y características. Se cuentan con varias clases de vidrio, entre los más comerciales encontramos los calizos y borosilicatos, los cuales pueden presentarse en forma de vidrios cristalinos, decorados u opalinos.

Los principales óxidos formadores de vidrio son: sílica, SiO_2 , óxido bórico, B_2O_3 y pentóxido fosfórico, P_2O_5 . Cuando estos formadores de vidrio son combinados con dos o más modificadores de óxidos tales como soda (Na_2O), potasio (K_2O), cal (CaO), magnesia (MgO), óxido bórico (BaO), óxido de plomo (PbO), alúmina (Al_2O_3), etc. forman la composición de vidrios comerciales^[9]. Los vidrios de sílicato son los más importantes, dentro del cual el óxido bórico es el compuesto más importante para la formación del mismo, este tipo de vidrio se utiliza para fabricar y formar los borosilicatos, importantes en la manufactura de vidrio resistente al calor, contenedores para fármacos y varios artículos que necesitan de vidrio de baja expansión térmica y gran resistencia a ataques químicos.^[10]

Las características para un vidrio comercial incluyen: costo, temperatura para fundir y afinar, viscosidad para el buen trabajo y formado sin devitrificación, temperatura para cristalización razonable y resistencia para ataques químicos.

La importancia de estas características varía de acuerdo al proceso de formado y la finalidad del producto ya que dependiendo del tipo de uso sus requerimientos cambian. Hay vidrios para ciertas actividades muy especializadas como también vidrios que son de uso común con requerimientos no tan estrictos como los anteriormente mencionados.

La composición del vidrio comercial esta dada por:

- (1) Óxidos formadores de vidrio, sílica, óxido bórico.
- (2) Óxidos estabilizadores, potasio, alúmina, magnesia, etc.
- (3) Materiales fundentes y agentes de terminado (colorantes y decolorantes).^[10]

La tabla 1 muestra el por ciento máximo y mínimo en peso de la composición que tiene el vidrio comercial.

Tabla 1. Rango de composición del vidrio comercial.^[9]

RANGO DE COMPOSICION VIDRIO COMERCIAL		
(Por ciento)		
	MINIMO	MAXIMO
Formadores de Vidrio	55	94
Estabilizadores	2	30
Fundentes	1.5	22

Los materiales añadidos a los óxidos formadores sirven para rebajar el punto de fusión y prolongar el tiempo para que el producto se mantenga viscoso y se pueda moldear.

Al tener excesos ocasionaría tener un vidrio demasiado fluido impropio para el trabajo. Su estructura dependerá de su tratamiento térmico. El punto de fusión puede llegar a 1200 grados centígrados, dependiendo de su composición. La tabla 2 presenta el por ciento en peso de cada uno de los óxidos que conforman el vidrio.

Tabla 2. Composición Típica del Vidrio.

OXIDO	Porcentaje en contenido
SiO ₂	71.0-73.0
Al ₂ O ₃	1.0-3.0
Fe ₂ O ₃	0.04-0.06
CaO	10.0-11.0
MgO	0.1-1.0
Na ₂ O	13.0-14.0
K ₂ O	0.1-1.0
SO ₃	0.2

2.1.1 Materias primas.

Para entender el comportamiento del proceso es necesario definir los materiales utilizados para la elaboración de vidrio comercial para mas adelante definir los compuestos que le dan las propiedades a los vidrios borosilicatos. Se encuentran en el mercado cuatro categorías generales de vidrio: vidrio plano, contenedores/utencilios, fibras de vidrio y vidrios especiales. Los dos primeros productos utilizan sílica-cal-soda y representan los de mayor producción.

Los principales ingredientes que conforman el vidrio son:

Arena sílica. Es el principal formador de vidrio comercial. La sílica SiO_2 es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza y se puede encontrar en forma de arena o cuarzo. Para su manejo en la industria es necesario que no tengan grandes partículas así como también para su mayor calidad no debe de contar con impurezas de metales pesados. Por lo menos la arena debe de contar con 99% de SiO_2 , aunque muchas veces se puede contar con arenas con un porcentaje de hasta 99.5% de SiO_2 . El contenido de hierro en forma de Fe_2O_3 debe de ser menor al 0.33%. Otras impurezas que se pueden encontrar son cromo y níquel que son comúnmente perjudiciales, ya que en vez de fundirse forman defectos discretos.

La distribución en tamaño de grano es preferible que sea no mayor del 5 al 10% de partículas retenidas en un tamizador con una red #40 equivalente a 425 micrometros, y no más de 5 a 10% en red #140 equivalente a 106 micrometros. La distribución de tamaño de partícula es muy importante, por eso se utilizan redes de varios tamaños para seleccionar e ir tamizando las partículas.

Carbonatos de calcio. Esta se proporciona en la forma de CaCO_3 o en forma de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La mayoría de las industrias utilizan estos materiales en forma de carbonato. Por lo general al estar reaccionando en la parte de fundido, el carbonato es liberado en forma de CO_2 , esta reacción ayuda a mezclar el

vidrio fundido ya que el gas escapa del material fundido. El CaO y el MgO ayudan a fundir mas rápidamente a la sílica. Este compuesto debe de contar con un 96% de CaCO₃; la dolomita puede variar de contenido con un 52 a 54% de CaCO₃ y un 40 a 46% de MgCO₃. Se recomienda que para cualquier materia prima la máxima variación de CaO y MgO no sean mayores al 1%. Al mismo tiempo se recomienda no tener mas del 0.10% de Fe₂O₃.

Hay que recalcar que el tamaño de partícula es muy importante ya que ayudará a evitar tener problemas de segregación y homogenización de materias primas. Al contar con partículas de materiales del mismo tamaño ayuda a tener mejores flujos de materiales, aceleración de reacciones y fundición uniforme.

Feldespatos. Es el principal portador de alúmina. La alúmina reduce el coeficiente de expansión del vidrio, incrementa la resistencia y hace al vidrio más resistente a los abrasivos. Se cuenta con varios tipos de materiales con feldespatos, estos contienen varios minerales entre ellos sílica y alúmina con cantidades variables de calcio, magnesio, soda, potasio y óxido férrico.

Por lo general esta compuesta de 60 a 70% de SiO₂, 18 a 23% de Al₂O₃, y cantidades variadas de CaO, MgO, Na₂O, y K₂O. El óxido de fierro es limitado a un 0.10%. Los contenedores de vidrio contienen de un 1 a 3% de alúmina, ayudando a incrementar su durabilidad.

Carbonato de Sodio. Constituye el tercer material más importante para la elaboración del vidrio y es el mayor proveedor de Na₂O. Se recomienda que contenga un mínimo de 99.5% de Na₂CO₃, varias partes por millón de fierro y menos del 0.05% de NaCl y del 0.25% de Na₂SO₄.

Sulfato de Sodio. En su forma impura Na₂SO₄, este material ayuda a acelerar la fundición. Bajo condiciones aptas de reacciones redox, el sulfato de sodio y el carbonato de sodio reaccionan a bajas temperaturas teniendo como resultado

un flujo de líquido que ataca y disuelve los granos de sílica. Este material debe de contener por lo menos 99% Na_2SO_4 , por lo general sin impurezas.

Nitrato de Sodio. Se utiliza como agente oxidante. La principal función de este material es el de estabilizar y mantener el color.

Materiales de Boro. Este material es utilizado para vidrios “especializados” como lo son vidrios para contenedores de cocina, farmacéuticos, laboratorios, lentes, etc. Este material se presenta en la forma de B_2O_3 .

Se especificaron los principales componentes para la fabricación de vidrio, pero al mismo tiempo se cuenta con materiales menores, los cuales se mencionan a continuación:

Aceleradores de Fundición. El más común es el sulfato de sodio, ayudando a acelerar la fundición de los materiales.

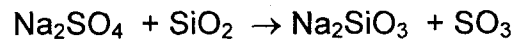
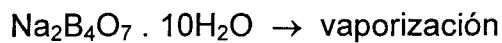
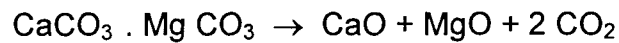
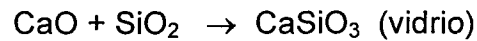
Agentes afinadores. Estos ayudan a minimizar las burbujas y ampollas que pueda tener el vidrio. Incluyen los sulfatos, arsénico, antimonio, fluor, fosfatos y cloro.

Colorantes y Decolorantes. Estos incluyen selenio, óxido de cobalto, óxido de hierro y sus sales, dióxido de manganeso, níquel, cobre, cadmio y compuestos de cromo.

Vidrio de recicló. La ventaja del vidrio es que puede ser reciclado, el material de reciclado consiste en vidrio quebrado que fue rechazado o fue parte de alguna prueba de producción, este se conoce como “*cullet*”. Por lo general este vidrio quebrado forma parte de las materias primas con un porcentaje en la mezcla de todos los componentes para la elaboración del vidrio. Se debe de tener cuidado con esta materia prima, ya que debe de ser lavado y separado de cualquier

partícula metálica o cerámica. El *cullet* puede ser utilizado en proporciones del 0 al 100%, dependiendo de las características que se desean en la producción, por lo general lo más efectivo es del 30 al 60% a utilizar. Lo importante aquí es el tamaño del *cullet*, por lo general es mayor al tamaño de partícula utilizado en las otras materias primas.^[10]

Las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del horno fundidor de vidrio calizos son:



2.2 Descripción general del proceso.

Se cuenta principalmente con dos tipos de procesos para la elaboración de productos.

Proceso Automático, conocido como proceso AGV (Automatic Guided Vehicle) con el cual se fabrican gran variedad de artículos al acondicionar adecuadamente los herramientas.

Proceso Manual, donde las líneas de fabricación se encuentran conectadas a un horno para fabricación manual se le llama talleres, aquí la habilidad de los operadores transforma el vidrio fundido en piezas artesanales y ornamentales.

Para explicar el proceso automatizado se realizará una descripción del proceso de elaboración de jarras de vidrio donde se mencionará desde la recepción y

almacenamiento de la materia prima hasta la selección y empaquetamiento del producto terminado.

A continuación se mencionan los principales pasos para la elaboración del vidrio:

1. Transporte de materias primas (M.P.).
2. Almacenamiento en la planta (silos).
3. Conducción para mezclado en Batch.
4. Manejo, pesado y mezclado de materia prima.
5. Transporte en contenedores (carts) hacia el horno de fundición.
6. Alimentación de materia prima por medio de grúas al horno de fundición.
7. Reacciones de materias primas a altas temperaturas en el horno de fundición.
8. Alimentación de vela a máquinas formadoras.
9. Moldeado del producto de vidrio.
10. Templado del producto.
11. Selección de productos terminados.
12. Empaquetamiento del producto final.

En la figura 2 se muestran las operaciones unitarias que incluyen el proceso de producción del vidrio.

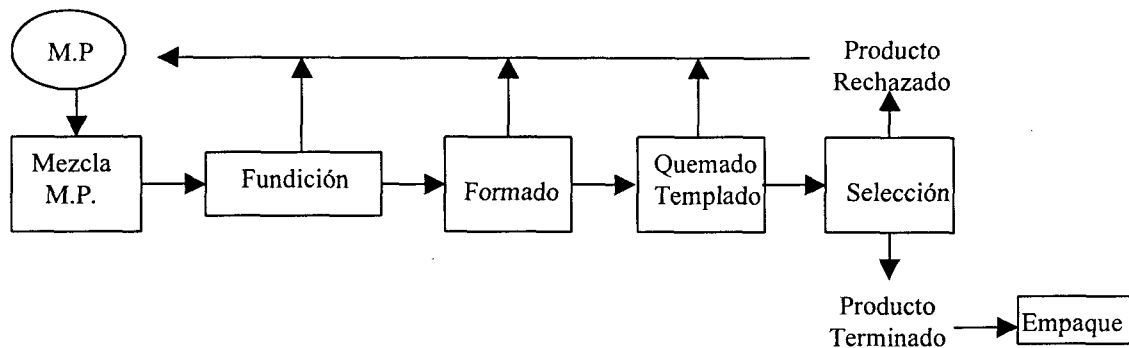


Figura 2. Diagrama de flujo de proceso en la fabricación de vidrio

Para el presente caso, el estudio se realiza en una compañía donde se produce dos clases de vidrio, el calizo y el borosilicato. Ambos procesos son muy parecidos entre sí, por lo que se mencionará la forma de elaborar de esta compañía. Se hará énfasis en la elaboración de vidrio borosilicato producido en el horno numerado como M-5.

La materia prima es traída de diferentes lugares de la República Mexicana ya sea por ferrocarril o camiones. Estos son llevados a los silos de materias primas por medio de cadenas transportadoras. Los silos están identificados dependiendo la materia prima que contengan. En la planta se cuentan con dos casas de mezclas, cada una es responsable de mezclar las diferentes materias primas para los diferentes tipos de vidrios ya sean calizos o borosilicatos, ayudando así a distribuirlos a los diferentes hornos de fundición. La casa de mezcla 2 es la encargada de realizar la mezcla para el tipo de vidrio borosilicato.

Se cuentan con seis hornos de fundición, los cuales el 1, 4 y 6 son para la producción de vidrio calizo, mientras que los hornos 2, 3 y 5 están destinados para la producción de vidrio borosilicato.

La materia prima es pesada y mezclada en la casa de mezclas, esto se hace automáticamente alimentando la información de la formulación al sistema, cada una de las materias primas son depositadas en una revolvedora. Se cuenta con dos tipos de revolvedoras, una Henrich con capacidad de 3 toneladas y una Smith con capacidad para 2 toneladas; donde la primera da un mejor grado de mezclado. El tiempo de mezclado es igual al tiempo seco más el tiempo húmedo en que la materia prima es combinada en la revolvedora.

El tiempo seco es el tiempo necesario para alimentar la materia prima a la revolvedora mientras que el tiempo húmedo es cuando se le añade el *cullet* y la humedad necesaria para la mezcla.

La mezcla es depositada en unos contenedores (carts) que ayudan a transportarla a cada uno de los diferentes hornos de acuerdo a la producción programada.

Los constituyentes de la mezcla para elaboración del vidrio borosilicato se mencionan a continuación:

Sílica. (arena lampazos VC)

Borax

Calcita

Flourita

Fósforo

Arsénico

Nitrato de Sodio

Carbonato de Sodio

Alúmina calcinada (coloración clara)

Cullet H-5 (cristalino)

Tripolifosfato de sodio (coloración vidrio opalino)

Cullet H-2 (opalino)

Donde los dos primeros son los principales componentes, los tres siguientes hacen el papel de fundentes, el arsénico, nitrato y carbonato de sodio tienen la finalidad de afinantes (eliminación de burbujas), la alúmina da coloración y se cuenta con el *cullet* de reciclaje dependiendo del tipo de vidrio borosilicato que se produzca y los dos ingredientes finales son añadidos al vidrio de tipo opalino.

Al mismo tiempo en la mezcla se debe de contar con un grado de humedad, por lo general se añaden de 6 a 8 litros de agua por cada metro cúbico de arena, o bien dependiendo del análisis de humedad de materia prima la formulación es alterada.

Las propiedades principales del vidrio borosilicato es que tienen una buena dureza, resistencia térmica y durabilidad.

El contenedor (cart) es transportado al horno donde debe de ser alimentada. Para su alimentación se utiliza una grúa donde se eleva el contenedor de la materia prima a la sección de alimentación del horno, localizada en la parte superior de este. El proceso de alimentación se considera como un proceso continuo, donde al terminarse el contenido de un contenedor, este es bajado, elevándose el siguiente a la sección de alimentación. Aquí no se cuenta con ningún tipo de precalentamiento o acondicionamiento de la materia prima.

El horno 5 produce vidrio borosilicato cristalino. Este horno esta construido de material refractario. El área del fundidor es de 10.1 X 4.1 mts. Tiene una capacidad para 43 toneladas de vidrio fundido, actualmente se trabaja a 41 toneladas, es decir al 95% de su capacidad.

El combustible utilizado es una mezcla de gas-diesel una relación entre 4.4:1 a 4.7:1, el diesel ayuda a un aumento en las temperaturas del proceso así como también contar con una flama más estable y corta. Cuenta con quemadores tipo Korting (gas-diesel) con 4 puertos de fundición. El primer puerto tiene 2 quemadores, el segundo puerto tiene 4 quemadores, el tercer puerto cuenta con un quemador y el cuarto puerto tiene 2 quemadores. Al mismo tiempo este horno cuenta con un sistema eléctrico de "boosting" que ayuda al condicionamiento del vidrio en el área de fundición los cuales consumen entre 380,00 y 500,000 Kwh/mes. Se cuentan con 5 termopares que monitorean las temperaturas de bóveda con una variación entre los 1500 a 1670 grados centígrados.

La presión del horno esta controlada a una presión de 0.06 in. de H₂O mediante dos compuertas de mariposa una manual y otra automática, como también por una compuerta de tiro.

En la cámara de fundición es donde suceden las reacciones necesarias para la elaboración del vidrio, se encuentra trabajando a altas temperaturas entre 1560 y 1663 grados centígrados, dependiendo de la sección de la cámara. Los gases son liberados, estos fluyen a través del intercambiador de calor y son extraídos a la atmósfera por medio de una chimenea.

El horno es de tipo side-out donde los intercambiadores de calor se encuentran a los lados del horno. La finalidad del intercambiador de calor es alimentar el aire que contiene el oxígeno necesario para la combustión al mismo tiempo de que se aprovecha el calor de los gases a expulsar para eficientizar el proceso de combustión.

El intercambiador se encuentra en los lados del horno, definidos como lado norte y lado sur, el intercambio para la alimentación del oxígeno necesario se realiza cada 20 minutos por lo que en cada ocasión que se realiza el cambio uno de los lados estará funcionando a menores temperaturas que el otro lado, estas varían desde 350 a 440 grados centígrados cuando esta extrayendo aire por un lado y entre 480 y 600 grados centígrados por donde se están expulsando los gases de las reacciones.

En este horno se tienen dos líneas de producción, por lo que cuenta con un área de refinamiento donde se pueden encontrar temperaturas desde 1400 a 1600 grados centígrados esta es la sección conocida como garganta donde inmediatamente después se encuentran las máquinas moldeadoras. Las dos líneas de producción actualmente producen jarras para cafeteras con un estiraje entre 1100 y 1300 toneladas/mes.

La vela cae en la máquina moldeadora la cual se encuentra lubricada por una emulsión agua-aceite, las piezas moldeada por sistemas hidráulicos neumáticos, donde pasa a un quemador para eliminar las rebabas de vidrio en la pieza, para

posteriormente pasar a un proceso de templado para llegar a su selección y empacado.

2.2.1 Funcionamiento y composición de hornos.

Los principios del fundido del vidrio son los siguientes:

- Fundido de la materia prima o batch, la conversión de la mezcla (materias primas en polvo y *cullet* de reciclado) a líquido esencialmente libre de piedras (material no disuelto).
- Afinamiento, la extracción de burbujas remanentes después del fundido del Batch.
- Homogenización, la eliminación de químicos y variaciones térmicas del vidrio fundido.^[10]

Estos tres pasos son simultáneos a medida de que el vidrio fundido se mueve a través de la cámara de fundición, por último el acondicionamiento, este es necesario para llevar al vidrio a una temperatura uniforme para su formado.

La fundición de los materiales ocurre cuando la materia prima llega a la temperatura donde las reacciones ocurren rápidamente. Ya que la mezcla de materia prima es añadida a la cámara fundidora es pobre en conductividad térmica, el intercambio de calor limita la fundición de materiales. Por lo general el material queda flotando en la superficie mientras se esta fundiendo ya que su densidad es cerca de la mitad de la densidad del vidrio fundido. Típicamente del 65 al 75 % del fundido ocurrirá en la superficie.^[10]

Las reacciones del fundido se llevan a cabo en la delgada capa superficial mientras que en el interior de la mezcla de materia prima o batch permanece frío.

La mayoría de la mezcla de materias primas para la formulación de los distintos vidrios contienen carbonatos, sulfatos y algunos hidróxidos de diferentes

compuestos. Estos al reaccionar y disolverse liberan gran volumen de gases tales como CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 . Estos gases escapan produciendo burbujas en la mezcla fundida, logrando revolver el líquido, acelerando con esto la disolución de cada partícula.

Las burbujas generadas que no pueden ser liberadas deben de pasar por un proceso de refinamiento, donde se hace lo posible para expulsarlas. Estas son removidas de las siguientes tres formas:

- Gases producidos por las reacciones químicas.
- Grandes burbujas ascendiendo a la superficie y liberándose.
- Burbujas disueltas durante el proceso de enfriado.

Este último paso es más lento. Los agentes afinantes son utilizados para lograr que la burbuja se libere ya que harán que se produzcan a medida de que la temperatura aumente, ya sea por reacción redox o por volatilización. El agente afinante más común son los sulfatos, este es disuelto durante el proceso de fundición y libera gas en forma de SO_2 . A medida de que la temperatura aumenta, los óxidos de metales son reducidos a su estado de oxidación mas bajo, liberando oxígeno y al mismo tiempo agrandando las burbujas existentes.

Las cámaras de fundición están diseñadas de tal manera que lleven a la materia prima fundida a su temperatura más alta ya que haya terminado la fundición de las materias primas completamente. En las cámaras de fundición, el vidrio fluye a través del fundidor en forma continua o periódica. Los recipientes de la cámara son llenados con una cantidad establecida de material. Los fundidores continuos son llenados regularmente para lograr mantener un nivel de vidrio ayudando a su flujo y alimentación. A medida de que material fluye las temperaturas cambian de acuerdo a la sección de la cámara donde se encuentre.

Las cámaras utilizan gas o diesel para la combustión, las llamas se encuentran muy cerca de la superficie del vidrio fundido. El calor es transferido por radiación directamente de la flama e indirectamente por reflexión y por re-radiación proveniente de los materiales refractarios calientes (paredes y techo). El grado de transferencia de calor y la eficiencia de energía aumenta a medida de que la temperatura aumente. Es por esta razón que al contar con el máximo aire precalentado y el mínimo exceso de aire el funcionamiento del horno es más eficiente. En la figura 3 se presenta un horno típico, con el intercambiador de calor en los lados conocido como horno tipo side-out.

La materia prima mezclada o batch, es alimentada en la parte superior del horno en el extremo posterior donde los flujos en convección se hacen cargo de confinarla y fundirla. El afinado se lleva a cabo a medida de que la materia prima fluye hacia adelante antes de fluir por la garganta hacia una cámara aparte para la homogenización y enfriamiento.

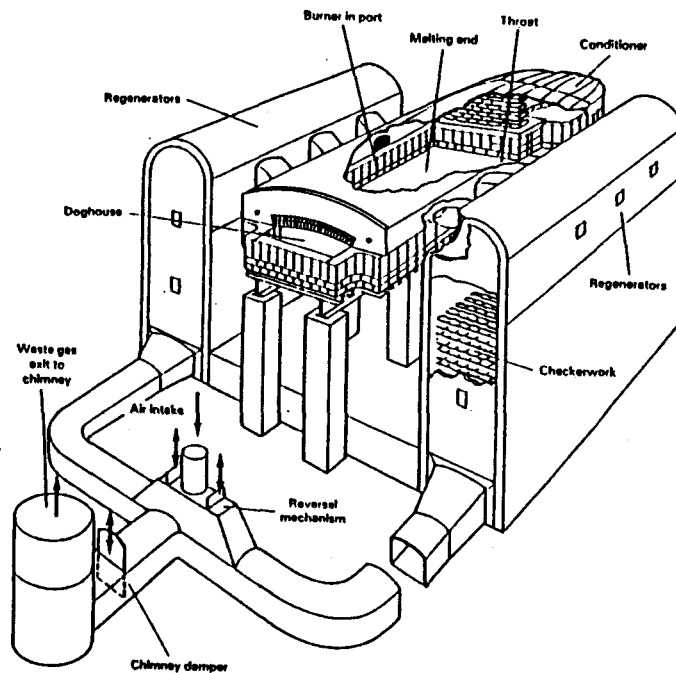


Figura 3. Horno de fundición típico. Sideout. ^[10]

El combustible y el aire entran por los puertos situados en los lados del horno, aquí el aire es calentado en el intercambiador de calor situado en los lados del horno y forman parte de los puertos. Los materiales refractarios (checkers) que son calentados por los gases expulsados de la combustión ayudan a recalentar el aire de entrada para aprovecharlo en el proceso de combustión del horno.

2.2.2 Materiales refractarios.

Refractarios. El material refractario es seleccionado por las siguientes condiciones:

1. Reducción de defectos en el vidrio.
2. Incrementar vida útil.
3. Reducción de costo inicial.

La resistencia a la corrosión de todo material refractario depende de la química inerte de los óxidos que lo conforman y su desempeño a altas temperaturas, como lo son sílica, aluminio, magnesio y especialmente zirconio y cromo.

La sílica y el aluminio son utilizados en superestructuras mientras que los de zirconio, alúmina, cromo y sus combinaciones son utilizados para el contacto con el vidrio. El refractario mas utilizado para estar en contacto con el vidrio es el AZS (alúmina, zirconia y sílica). Este cuenta con una buena resistencia a la corrosión y a los cambios térmicos.

La mayoría de los materiales refractarios son no metálicos y resistentes a la degradación por gases corrosivos, líquidos y partículas sólidas que puedan generarse por las reacciones químicas y las altas temperaturas. Estos materiales deben ser resistentes a choques térmicos, fallas por cambios de temperatura, fatiga mecánica etc. Las propiedades de cada material refractario dependen del uso que estos deberán de tener, una cualidad muy especial con la que deben de contar es la "refractoriedad" la cual se puede definir como el punto en que el mismo material comienza a derretirse y ablandarse^[16].

Debe de entenderse el trabajo del material refractario siendo necesario conocer su estabilidad dimensional. Ya que el material es puesto en ciclos de caliente-frío ocasionando que se expanda o se contraiga haciendo que sus dimensiones cambien en periodos de tiempo cortos y con esto afectar la estabilidad dimensional del material llevando a que éste tenga fallas. Otro punto muy importante es el astillado que pueda ocasionarse o las fracturas que presenten, ocasionando que el interior del material este en contacto con el exterior; esto se ocasiona por gradientes en la temperatura, compresiones en la estructura, variaciones en el coeficiente de expansión térmica, etc. Otras propiedades muy importantes del material son su porosidad y permeabilidad. Si este es muy poroso disminuye su carga, al mismo tiempo que permiten que otros materiales gaseosos y líquidos penetren en su interior y por consiguiente que sufra cambios químicos. Por otro lado la permeabilidad es un parámetro importante que controla el flujo de los gases causantes del ataque químico al material refractario. Por último la conductividad térmica es otro punto a considerar, este varia dependiendo de la composición del refractario^[44].

Los materiales refractarios se clasifican de dos formas, los básicos y los de alto rendimiento (óxidos). A continuación se mencionan algunos en general.

Ladrillos de Sílica. Ya que estos sufren de divitrificación, se recomienda utilizarlos en temperaturas no mayores de 1250 grados centígrados. Su característica es que arriba de los 650 grados centígrados presentan un alto volumen de estabilidad y no presentan fracturación.

Arcillas ("Fireclay"). Es considerado un refractario básico, varían en su composición por lo que también varían sus propiedades.

Refractarios con alto contenido de alúmina. Estos varían en el contenido de alúmina, se encuentran en la clase de refractarios básicos excluyendo el refractario conteniendo únicamente alúmina considerado como material de alta eficiencia. Todos los refractarios con contenido de alúmina cuentan con una alta refractoriedad y soportan altas cargas, al mismo tiempo su resistencia química es alta.

En las tablas 3 y 4 que se muestran a continuación se aprecian las composiciones y propiedades de los materiales refractarios mas utilizados en la industria de fundición del vidrio.

Tabla 3. Composición y Propiedades Selectas de Materiales Refractarios Básicos. ^[10]

TIPO	COMPOSICION	Temperatura Máxima Utilizada en Oxígeno		Conductividad Térmica , kcal/min °C			Refractoriedad bajo carga de 197 kPa (28.5 psi)	
		°C	°F	a 300°C (570°F)	a 800°C (1470°F)	a 1200°C (2190°F)	°C	°F
Silica	93-96% SiO ₃	1700	3090	0.8-1.0	1.2-1.4	1.6-1.8	1650-1700	3000-3090
Fireclay	15-45% Al ₂ O ₃	1300-1450	2370-2640	0.8-0.9	1.0-1.2	2.5-2.8	1250-1450	2280-2640
Magnesita	80-95% MgO Fe ₂ O, Al ₂ O ₃	1800	3270	3.8-9.7	2.8-4.7	2.5-2.8	1500-1700	2730-3090
Cromita	30-45% Cr ₂ O ₃ 14-19% MgO 10-17% Fe ₂ O ₃ 15-33% Al ₂ O ₃	1700	3090	1.3	1.6	1.8	1400-1450	2550-2640
Cromo Magnesita	> 60% MgO Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	1800	3270	1.9-3.5	1.4-2.5	1.8	1500-1600	2730-2910

Tabla 4. Composición y Propiedades Selectas de Refractarios Óxidos de Alta Resistencia. ^[10]

TIPO	COMPOSICION	Punto de Fusión		Temperatura Máxima en Oxígeno		Conductividad Térmica, kcal/ min °C				Refractoriedad bajo carga de 196 kpa (28.4 psi)	
		°C	°F	°C	°F	a 100°C (212°F)	a 500°C (930°F)	a 1000°C (1830°F)	a 1500°C (2730°F)	°C	°F
Oxido de Aluminio	100% Al ₂ O ₃	2015	3660	1950	3540	26	9.4	5.3	5	2000	3630
Oxido de Berilio	100% BeO	2550	4620	2400	4350	189	56.3	17.5	13.5	2000	3630
Oxido de Magnesio	100% MgO	2800	5070	2400	4350	31	12	6	5.4	2000	2630
Dioxido de Silicon	100% SiO ₂	*	*	1200	2190	0.8	1.4	1.8	*	*	*
Mulita	72% Al ₂ O ₃ 28% SiO ₂	1830	3325	1850	3362	5.3	3.8	3.4	*	*	*

2.3 Condiciones de operación de los materiales refractarios.

En varios procesos industriales donde se manejan altas temperaturas tal como sucede en la industria de fundición del vidrio, los materiales refractarios deben ser aptos para soportar las condiciones extremas del proceso y al mismo tiempo

que sirvan de aislantes del calor, ahorradores de energía y sean resistentes a la corrosión. Una definición sencilla de material refractario fácil de comprender es que son materiales no metálicos capaces de mantener estabilidad física y química a altas temperaturas^[11].

Cada material refractario tiene propiedades muy particulares y estos dependen de los materiales de que están conformados. Están elaborados por dos tipos de componentes. El componente de mayor proporción demuestra las propiedades deseadas para una cierta aplicación y los de menor proporción son añadidos para ayudar a incrementar en el proceso las propiedades requeridas^[12].

El ataque de la corrosión en un material refractario comienza con el componente menos resistente a la corrosión que por lo general es un elemento que se añade para combinar los materiales, generalmente los ingredientes menores del refractario^[13]. Es de suponerse que el método más obvio para proveer una mejor resistencia a la corrosión es el cambio de materiales, esto puede lograrse hasta cierto punto, ya que únicamente habrá un refractario apto para las distintas secciones del horno las cuales están sometidas a diferentes condiciones de trabajo^[14]. Al escoger materiales refractarios con alta resistencia a la corrosión se logra una operación de producción ininterrumpida logrando reducir los costos de producción. Es importante mencionar que la vida del horno no debe de ser medida en semanas, meses, años o en términos de artículos producidos; si no en la cantidad y costo de los materiales refractarios requeridos para producir una tonelada de vidrio vendido.

2.3.1 Propiedades físicas importantes de los materiales refractarios.

Los refractarios al estar expuestos a condiciones extremas de trabajo sufren la acción de la corrosión. El área expuesta a estas condiciones es el punto principal a tomar en consideración, por lo tanto es muy importante tomar en cuenta la porosidad del material. Dentro de las propiedades de los refractarios la porosidad juega un papel importante, esta puede definirse como la capacidad

del material a retener agua en porcentaje por peso o como un por ciento de la porosidad en volumen; es determinada al llenar los poros completamente con agua y determinar su incremento en peso. La cantidad de la capacidad de los materiales refractarios para absorber agua es entre 12 y 15 por ciento.

La resistencia a rápidos cambios de temperatura es muy importante para el desempeño del bloque; si el material no cuenta con esta propiedad ocasiona el rompimiento del material y le genera fracturas a este, ocasionando una disminución de su resistencia contra la presión después de enfriado^[15]. La alta refractoriedad y la propiedad de mantenerse en estado sólido a altas temperaturas son manifestadas por muy pocos materiales minerales, al formar compuestos entre ellos demuestran un comportamiento apto para trabajos a altas temperaturas.

La resistencia a la corrosión depende de:

- 1.- La composición química y el método de preparación de la mezcla.
- 2.- La temperatura.
- 3.- El método de encendido.
- 4.- El movimiento mecánico del vidrio fundido.
- 5.- La forma en que el horno esta construido.
- 6.- El grado de enfriamiento (conductividad).

2.3.2 Tipos de refractarios y ubicación en puntos críticos del horno.

Como se ha mencionado con anterioridad se cuenta con varias clases de materiales refractarios los cuales tienen diferentes tratamientos químicos para lograr los enlaces entre materiales o tratamientos térmicos para lograr propiedades muy específicas.

La clasificación de materiales refractarios comerciales por su composición es^[16]:

a) ACIDOS. Consisten en aquellos conformados de silica, arcillas, arcillas de alta durabilidad, contenido alto en alúmina derivado de la diasfosforita (25-50% SiO₂), kaolín calcinada, mulita y zirconia (ZrSiO₄)

b) BASICOS. Conformados de periclase, magnesita (quemada y no quemada), magnesita-cromita, fosforita y el centrifugado de magnesita y alúmina.

c) NEUTRALES. Cromo, centrifugado de cromita-alúmina y alúmina (sintetizada o quemada).

Ninguno de estos materiales es inmune a todos los efectos deteriorativos de atmósferas reductoras, lo cual es lo que más se puede presentar en condiciones de temperaturas críticas.

Es necesario encontrar el tipo de material refractario apto para los puntos críticos de la operación de fundición, tanto en la estructura del horno como en los regeneradores. La selección de estos materiales debe basarse en un balance de servicio de cada una de las partes del horno. Las condiciones tan severas a las que están expuestas dependen principalmente de la temperatura y en la cantidad y tipo de polvos alcalinos y humos que se producen en los gases dentro del horno.

2.3.3 Operación de los materiales refractarios utilizados en los intercambiadores.

Hay que recordar que ninguna regla general puede ser tomada en cuenta para la selección de los materiales refractarios. Las diferentes partes que conforman el horno tales como las paredes del regenerador, los arcos y los puertos están sometidos a distintas condiciones de trabajo, por consiguiente cada material refractario utilizado debe de contar con diferentes propiedades.

Entre los factores que afectan el comportamiento de los checkers, están por un lado la calidad y el tipo de refractario utilizado, pero también la máxima temperatura, la cantidad y composición de polvos alcalinos, los humos de los gases, el tipo de combustible utilizado, la atmósfera del horno (oxidativa o reductiva), el diseño y construcción de las camas de los refractarios^[17].

La eficiencia térmica del material va disminuyendo a medida de que el refractario es consumido, donde lo más severo es el flujo de los gases; ya que el refractario se vuelve quebradizo a medida de que los polvos van depositándose y tiende a ser cristalizado. Los cambios de calentamiento y enfriamiento causan caída en la fuerza mecánica del material así como también el cambio de las diferentes condiciones de atmósferas que se presentan (oxidación y reducción).

Aquí es donde se debe de evaluar otro punto importante el cual es el acomodo de los checkers en esta sección, ya que debe de contar con un espacio por donde fluyan los gases y puedan almacenar la energía suficiente. El arreglo conocido como arreglo en canasta o "basket weave" es recomendado para los checkers que se encuentran expuestos a condiciones extremas, dando una orientación completa a todos los checkers utilizados. En varios hornos se han utilizado este tipo de arreglos y se ha demostrado que los lados de los materiales básicos estaban limpios después de un tiempo considerable de operación^[18]. Se logro apreciar que en las camas superiores las partículas transportadas por los gases a altas temperaturas (carryover) no tienen la oportunidad de encontrar un lugar para depositarse hasta que llega a las camas inferiores, donde el acomodo normal es empleado por otro numero de capas y estas pueden ser limpiadas.

Otro punto muy importante es que la composición del checker deseado deberá cambiar con las temperaturas del regenerador y la naturaleza del carryover. El carryover esta compuesto de varias partículas que en su conjunto forman una

escoria que se solidifica tan pronto entra a las cámaras obstruyendo los pasajes por donde deberán escapar los gases de la combustión.

El material básico es apto para estos trabajos ya que no reacciona con los polvos, necesita de superficies no pegajosas que no permitan que las sustancias se adhieran, logrando con esto el libre paso de los flujos.

El grado de ataque hacia el material refractario es determinado por los siguientes puntos:

- Composición de la mezcla de materias primas.
- Composición del material refractario.
- Estructura física del refractario (densidad, tamaño de grano), estructura cristalina (concentración, composición, tamaño).
- Localización del refractario.
- Temperatura de operación.
- Tipo de atmósfera dentro del horno.
- Estiraje.
- Velocidad de los gases.

2.3.3.1 Desempeño y localización de zonas para materiales refractarios básicos en los intercambiadores de calor.

Una de las ventajas de los refractarios básicos es que se ha demostrado que en la instalación de los checkers al final de cada campaña la superficie del bloque permanece seca con la excepción de las dos o tres primeras capas. Esto es un claro ejemplo de que las partes expuestas del checker o sus paredes no atrapan los polvos del carryover los cuales se pueden acumular y crear depósitos rugosos. Al mismo tiempo la transferencia de calor del gas al refractario y viceversa a través de las cámaras es mejorado.

Hay que recordar que la finalidad de los regeneradores es realizar la transferencia máxima de calor de los gases de la combustión hacia el material

refractario para con esto aprovechar la energía acumulada y ahorrar en combustibles. Este es un problema ya que la naturaleza corrosiva de los gases y partículas que se encuentran íntimamente en contacto con el material refractario tienden a desgastarlos y fundirlos. La erosión de los materiales refractarios ocasiona una pérdida en la eficiencia térmica de estos. La eficiencia de los refractarios sigue dos líneas, los materiales utilizados y el uso de diseños especiales en el acomodo de las camas.

Se ha demostrado que los refractarios con alto contenido de magnesita son los recomendados para los regeneradores ya que se han desempeñado de mejor forma que otros^[14]. Los refractarios básicos son los que se han estado utilizando y se han aprovechado para el trabajo excesivo de los regeneradores; se cuenta con cuatro tipos de materiales refractarios: los de enlaces magnesita-silicato, mezcla de magnesita quemada combinados con mineral de cromo, 90% de MgO y 95% MgO. En estudios de laboratorio y en campo se ha mostrado que la resistencia al ataque químico ocasionado por el carryover es aumentada a medida de que el contenido de silicato en los refractarios básicos es disminuido, a mayor cantidad de MgO se demuestra que dan mejores resultados^[14]. Si se incrementa el uso de este tipo de refractarios en los regeneradores pueden llevar a campañas de producción más largas, una mejor eficiencia de operación del horno y se logra obtener un consumo de combustible estable a través de la campaña, por lo tanto una mayor producción y una disminución de costos de operación.

Las propiedades deseables con que debe de contar el material refractario son:

- a) Alteración mínima tanto física como mineralógica debido al carryover.
 - Mínima impregnación del carryover dentro del refractario.
 - Mínima reacción de los productos del carryover y el refractario.
- b) Mínima alteración física debido a las diferentes condiciones de reducción y oxidación.

- c) Máxima eficiencia térmica por el checker y la mínima pérdida de calor para la superestructura.
- d) Máxima resistencia debido a cambios en temperatura para los refractarios sujetos a severos cambios.
- e) Máxima resistencia al calor para ciertas localizaciones de los refractarios.
- f) Estabilidad duradera para períodos de 5 años, especialmente en paredes, coronas, donde la temperatura, condiciones y presiones se combinan.

Se han encontrado tres factores fundamentales que tienen relación directa con la vida del checker

- 1.- Ciclos de temperaturas.
- 2.- Efectos de oxidación y reducción.
- 3.- Efectos del carryover (partículas y gases).

Al estudiar los efectos del carryover en los materiales refractarios se demuestra que generalmente los refractarios de alta densidad con baja porosidad y alta pureza demuestran mayor resistencia.

Para lograr obtener un máximo beneficio en los arreglos de los checker básicos, varias zonas del intercambiador deben de ser definidas y compuestas para calcular la vida media del material. La información de servicio de los checkers y se estudio revela que los factores de servicio dominante en la sección superior de los checkers son completamente distintos a los de la zona media y la zona baja.

En la parte superior del intercambiador, las altas temperaturas son un factor serio, disminuyendo hacia la parte media donde coincide con los efectos del ciclo de baja temperatura; la atmósfera esta cargada de vapores alcalinos y la

condensación es insignificante. Las partículas sólidas del carryover son mayores y las condiciones de oxidación y reducción varían de medias a severas. En la parte media, las fluctuaciones de temperatura son relativamente medias, las partículas sólidas del carryover son bajas y al contar con menos temperatura son menos reactivas; la atmósfera contiene gran cantidad de vapores alcalinos y ocurren condensaciones, al mismo tiempo se presentan condiciones de oxidación y reducción pero sus efectos son menores por presentar menor temperatura. En la zona baja, las temperaturas disminuyen, pero los ciclos de temperaturas son variados por la entrada de aire frío. La característica dominante en esta zona es la gran cantidad de condensación de los constituyentes volátiles de los gases de la combustión. Los efectos de oxidación y reducción así como también las partículas sólidas del carryover en el refractario son insignificantes aunque el material puede ser quebrado por la obstrucción ocasionada por los polvos y por el material refractario colapsado de las partes superiores^[19].

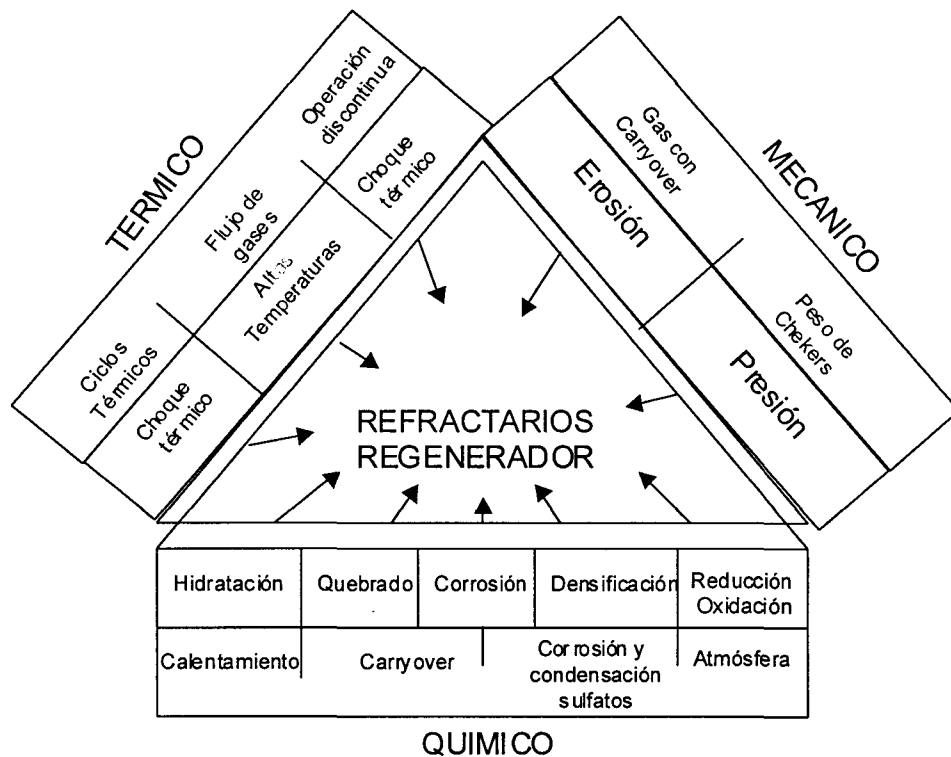


Figura 4. Condiciones que afectan la operación del refractario en el regenerador.

Las características de cualquier checker en los intercambiadores dependen en mayor grado de los siguientes factores operacionales:

- 1.- Fortaleza del material.
- 2.- Relación cullet materias primas.
- 3.- Capacidad térmica del checker.
- 4.- Condiciones de la materia prima.
- 5.- Condiciones de combustión.

La mezcla de materias primas proporcionan una mezcla de elementos destructivos que son transportados por los gases de la combustión hasta las cámaras, este efecto se puede disminuir al añadir humedad a la materia prima ayudando con esto a reducir los polvos que conforman el carryover.

El proceso de la combustión también es muy importante, ya que al efectuarse incompletamente presenta un ambiente reductivo que ocasiona efectos adversos en la mayoría de los refractarios especialmente en los básicos. El tipo y la cantidad del sólido transportado en el carryover que entra a los regeneradores dependerá de la naturaleza del cargado de la mezcla de las materias primas y de la operación del horno.

Los refractarios de los intercambiadores de calor deben de contar con dos requerimientos muy importantes; primero que deben de ser eficientes y económicos intercambiadores de calor, al mismo tiempo deben de tener una vida de servicio predecible. Por lo general los materiales refractarios básicos son utilizados en las zonas bajas del intercambiador donde se encuentran las condiciones más severas.

La mayoría de los refractarios tienen cierto grado de éxito de desempeño en las cámaras, siendo los de magnesia los que han dado mejor resultado. En la zona de condensados el material refractario básico demuestra una muy buena resistencia a las condiciones de trabajo a las cuales esta sometido.

2.4 Importancia de la minimización de residuos.

En la actualidad la mayoría de los procesos industriales generan algún tipo de desecho. Estos residuos son generados por los diferentes tipos de procesos productivos de todo tipo de industria. Se pueden presentar como resultado de estos procesos y deben de ser tratados dependiendo de la forma en que estén poniendo en riesgo los diferentes recursos naturales del medio ambiente (agua, suelo, aire) y la salud del hombre. La figura 5 muestra la interacción que debe de tener la industria con el medio ambiente, ya que todo residuo que genera es causante de cierto grado de toxicidad donde combinado con estudios toxicológicos y de exposición se logra realizar un análisis del riesgo al que se esta siendo expuesto, con esto se puede conformar una legislación que junto con las normas controlan la fuente generadora, esto ayuda a definir las distintas estrategias que deben de emplearse para enfrentar los posibles residuos generados por la industria.

Por otro lado, el objetivo general de la política nacional ambiental mexicana quedó definida en el Programa de Medio Ambiente 1995-2000, dicho programa tiene como objetivo: *“Frenar las tendencias en el deterioro del medio ambiente, los ecosistemas y los recursos naturales y sentar las bases para un proceso de restauración y recuperación ecológica que permita promover el desarrollo económico y social de México, con criterios de sustentabilidad”*.^[4]

Esta política precisó además, en materia de residuos peligrosos, siete metas particulares que consisten en:

- 1) Promover la minimización de la cantidad de residuos peligrosos y los riesgos inherentes a su manejo, incentivando cambios hacia procesos y tecnologías cada vez más limpias.
- 2) Reducir el impacto ambiental atribuible a los residuos peligrosos, en lo que respecta a los acuíferos, suelos, riesgo, salud y cadenas tróficas.
- 3) Fomentar la recuperación de material secundario así como de insumos y energéticos que eviten agotamiento de recursos naturales.

- 4) Incrementar la oferta de sistemas e infraestructura de manejo adecuado de residuos peligrosos.
- 5) Controlar y regular eficientemente el movimiento transfronterizo de residuos peligrosos.
- 6) Lograr una concurrencia ordenada entre federación, estados y municipios en el manejo de residuos peligrosos.
- 7) Atención y cumplimiento de compromisos internacionales.^[21]

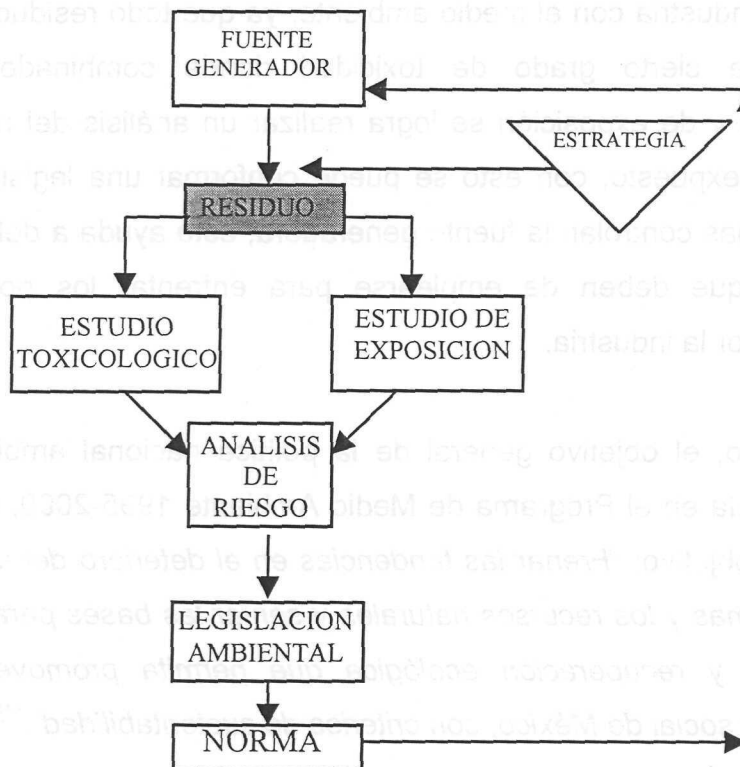


Figura 5. Interacción entre la industria y los ramos ambientales. ^[20]

Por el giro de la industria del vidrio, las materias primas que se utilizan así como también los procesos utilizados para su fabricación, hacen de esta una industria generadora de residuos. Los residuos que se presentan en los materiales refractarios del intercambiador de calor en el horno de fundición, son clasificados desde el punto de vista de caracterización CRETIB como residuos peligrosos.

Hay que recordar que ninguna empresa industrial esta exenta de la generación de residuos. En México es necesaria la minimización de residuos, ya que en muchas industrias, los procesos generan algún tipo de contaminación tanto de emisiones gaseosas, como aguas residuales y desechos sólidos industriales que impactan directamente al medio ambiente y por lo tanto a los seres vivos que habitan en los ecosistemas. La información de generación de residuos peligrosos en México proviene generalmente de la Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP). Las zonas con mayor generación en toneladas por día son el Distrito Federal y la región sur de la república, aunque es necesario mencionar que la zona norte, la zona fronteriza y el centro del país no quedan libres de este problema.

Aparte de cumplir con las normas oficiales establecidas por los organismos oficiales, se busca como primer punto una minimización de residuos peligrosos en el proceso de fundición y otras opciones como el aprovechamiento del reciclaje o reuso de materiales que puedan ser utilizables nuevamente en el proceso de producción del vidrio.

Para lograr entender de una manera sencilla los principios que se llevaron a cabo durante los inicios de la investigación es necesario el definir algunos conceptos y términos.

2.5 Programa de minimización de residuos, auditoría ambiental y estrategias de manejo de residuos.

Un programa de minimización de residuos es un conjunto de estrategias que tienen como meta:

- a) Reducir costos de producción al maximizar la utilización de las materias primas que entran al proceso de producción por medio del reciclado y rediseño de los procesos productivos.
- b) Cumplir ampliamente con las regulaciones ambientales al disminuir en forma drástica la generación de residuos.

- c) Evitar costos de tratamiento, manejo y disposición de los residuos a no tenerlos o encontrarlos en un volumen reducido.^[22]

Una auditoría ambiental nos ayuda a poder visualizar de una forma global los flujos de todos los materiales, identificando zonas críticas donde se presentan áreas de oportunidad para realizar una reducción de los residuos que puedan presentarse.

Esta consta de 3 fases:

FASE 1. Pre-evaluación. Esta comprende la preparación y organización de un equipo auditor, donde se cuente con personal multidisciplinario y multidepartamental. Se analizan el proceso en operaciones unitarias, elaborando diagramas de flujo y determinando las condiciones de las operaciones involucradas.

FASE 2: Balance de materiales. En esta fase se determinan, caracterizan y cuantifican todas las entradas y salidas del proceso. La información recabada es estructurada para derivar un balance completo de materiales.

FASE 3: Síntesis. La fase de síntesis comprende la jerarquización y priorización de los residuos en base a criterios económicos y ambientales.

La figura 6 muestra las distintas fases para la elaboración de una auditoría ambiental especificando cada una de las fases y la relación que se debe de tener en la conformación del balance de materiales.

La metodología presentada en el presente estudio se aplica al problema que se presenta específicamente en la operación unitaria de hornos de fundición, los cuales se tomarán como un solo proceso en general. Se realizarán los balances y mediciones correspondientes para lograr estructurar la información suficiente para el estudio.

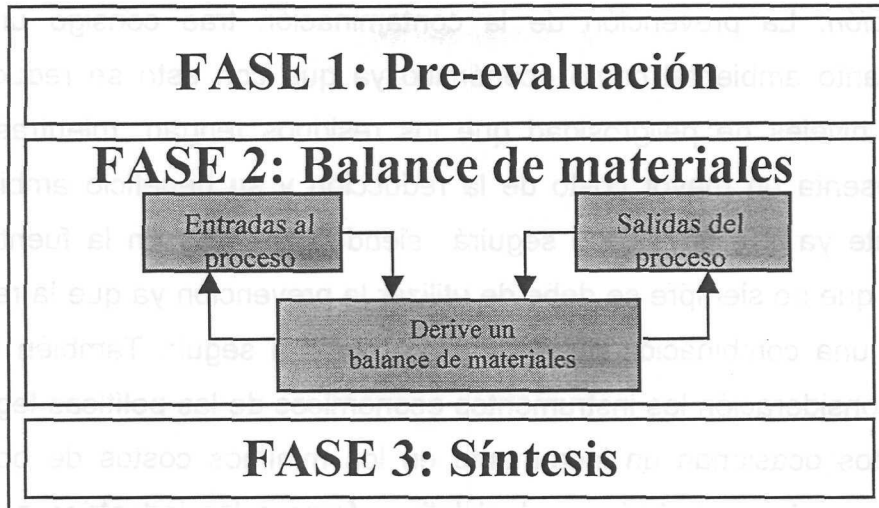


Figura 6. Diagrama de flujo para la elaboración de una auditoría ambiental. [20]

Para el manejo de residuos se cuenta con varios programas y estrategias. La estrategia de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), toma en cuenta la factibilidad técnica y económica del programa de minimización, ésta sigue una jerarquía para determinar las mejores opciones para el manejo de los residuos. Esta estrategia es conocida como la estrategia del triángulo invertido (ver figura 7).

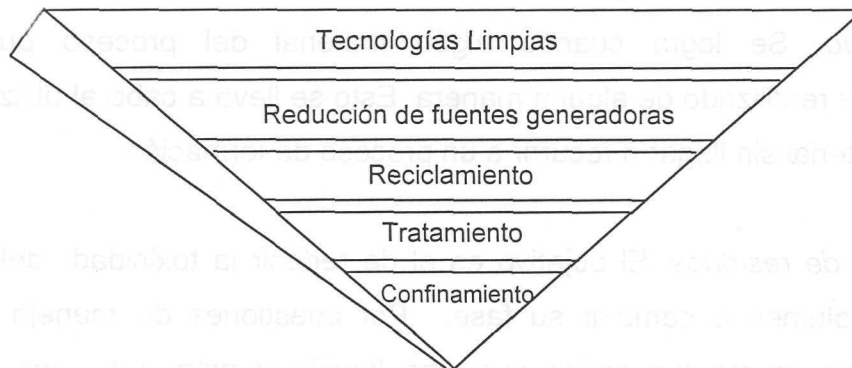


Figura 7. Diagrama tradicional para el manejo de los residuos (EPA). [23]

Lo que respecta a tecnologías limpias, reducción de fuentes generadoras y reciclamiento es lo que se denomina *prevención de la contaminación*, mientras

que el tratamiento y confinamiento de residuos esta dentro el *control de la contaminación*. La prevención de la contaminación trae consigo un mayor beneficio tanto ambiental como económico ya que con esto se reduce en la fuente los niveles de peligrosidad que los residuos tengan; mientras que el control presenta un mayor costo de la reducción y su beneficio ambiental es insignificante ya que el residuo seguirá siendo generado en la fuente. Cabe mencionar que no siempre se debe de utilizar la prevención ya que la respuesta puede ser una combinación de distintos caminos a seguir. También hay que tomar en consideración los instrumentos económicos de las políticas legislativas ya que estos ocasionan un incremento en los mínimos costos de operación. Estos instrumentos económicos y legislativos fuerza a las industrias a dejar de generar residuos debido a la factibilidad económica de sus procesos.

Tecnología limpia. Aquel proceso que no tiene residuos o estos no son considerados como peligrosos una vez fabricado el producto final.

Reducción de fuentes generadoras. Abarca lo que es el diseño (procesos ecoeficientes), rediseño (reingeniería) y la optimización de procesos (mejora continua).

Reciclamiento. Se logra cuando algún material del proceso puede ser recuperado y reutilizado de alguna manera. Esto se lleva a cabo al utilizar varias veces el material sin llegar a recurrir a un proceso de formación.

Tratamiento de residuos. El objetivo es el de reducir la toxicidad del residuo, reducir el volumen o cambiar su fase. Por cuestiones de manejo, es más sencillo tener un residuo sólido que uno líquido y este a su vez que uno gaseoso. Los tratamientos varían de acuerdo al tipo de proceso empleado para lograr cumplir el objetivo.

Disposición de residuos. El principal fin es el de reducir la exposición del residuo ante la sociedad y medio ambiente. Si se practica responsablemente reduce el riesgo de un efecto adverso frente a la sociedad y medio ambiente.

Dependiendo de las características del residuo con que se cuente será el tipo de disposición que se llevara a cabo.

2.6 Identificación de residuos peligrosos.

En base a estudios toxicológicos se han clasificado como residuos peligrosos un gran número de compuestos químicos, los cuales se encuentran en listados en la norma oficial mexicana: NOM-052-ECOL-1993, donde se mencionan las características del lixiviado PECT que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente, así como también en la NOM-053-ECOL-1993 que establecen los procedimientos para llevar a cabo la prueba de extracción y determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. La caracterización CRETIB es una marcha analítica de 6 pruebas, logrando identificar los compuestos y mezcla de compuestos presentes y en que concentraciones se presentan para medir su toxicidad. La tabla 5 muestra el número identificador y las características de lixiviado que deben de tener las sustancias bajo las normas establecidas.

C-corrosividad

R-reactividad

E-explosividad

T-toxicidad

I-inflamabilidad

B-biológico-infeccioso

Tabla 5. Características del Lixiviado (PECT). ^[24]

NO. DE INE	CONSTITUYENTES INORGANICOS (mg/l)	CONCENTRACION MAXIMA PERMITIDA (mg/l)
C.1.01	ARSENICO	5
C.1.02	BARIO	100
C.1.03	CADMIO	1
C.1.04	CROMO VI	5
C.1.05	NIQUEL	5
C.1.06	MERCURIO	0.2
C.1.07	PLATA	5
C.1.08	PLOMO	5
C.1.09	SELENIO	1

Por otro lado, residuos peligrosos se consideran a aquellas sustancias que se encuentren dentro de los siguientes rubros:

1. Clasificación de residuo por giro industrial y proceso.
2. Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica.
3. Clasificación de residuos de materias primas que se consideran peligrosas en la producción de pinturas.
4. Clasificación de residuos y bolsas o envases de materias primas que se consideran peligrosas en la producción de pinturas.

2.6.1 Caracterización CRETIB e impacto ambiental del residuo.

La caracterización CRETIB de la escoria se lleva a cabo de acuerdo a las normas oficiales NOM-052-Ecol-93, características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos; y la norma NOM-053-Ecol-93 para el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad.

Resultados:

1) Corrosividad		Valor Obtenido	Especificación	Metodología Utilizada
	PH	10.46	2-12.5	NMX-AA-25

2) Toxicidad al Ambiente (mg/lt) de lixiviado.

Inorgánicos (metales).

Compuesto	Valor Obtenido mg/lt	Concentración máxima permitida	Metodología utilizada	Límite de detección
Arsénico	<0.05	5.00	USEPA 7061	0.05
Bario	<1.0	100.00	NMX-AA-51	1.00
Cadmio	<0.1	1.00	NMX-AA-51	0.10
Cromo VI	210.53	5.00	NMX-AA-44	0.10
Plomo	<0.1	5.00	NMX-AA-51	0.10
Mercurio	<0.004	0.20	NMX-AA-51	0.01
Selenio	<0.05	1.00	USEPA 7741	1.00
Plata	<0.10	5.00	USEPA 7760	0.10
Níquel	<0.10	5.00	NMX-AA-51	0.10

Para los resultados obtenidos y valores límites indicados por la norma el residuo presenta las siguientes características:

Corrosividad: Negativa por su valor de pH.

Reactividad: No aplicable debido a la naturaleza de la muestra.

Explosividad: No existe metodología analítica oficial al respecto.

Toxicidad al Ambiente: Positiva por su concentración lixiviable de Cromo VI.

Inflamabilidad: No aplicable debido a la naturaleza de la muestra.

Biológico infeccioso: No existe metodología analítica oficial al respecto.

Las principales formas de impacto ambiental que se presentan en el proceso de fundición del vidrio son residuos sólidos provenientes del material refractario del intercambiador de calor y las emisiones a la atmósfera. Se dará importancia en el presente trabajo a los residuos sólidos generados por el material refractario

y que son conocidos como escoria, estos son considerados residuos peligrosos, se generan dentro del intercambiador de calor del horno de fundición por las condiciones extremas a la que esta expuesto.

Estos residuos peligrosos retenidos, se presentan en formas de polvos y materiales refractarios desgastados, por lo general conocidos como escorias. Estas representan pérdidas económicas a la empresa ya que gran cantidad de materia prima en polvo se recolecta y el alto costo de los materiales refractarios, así como también enfermedades y problemas a la salud por su composición (base de silicio, calcio, selenio, plomo, arsénico, cromo).

La solución actual para el manejo de estos residuos peligrosos es el confinamiento de los mismos. Desde el punto de vista ecológico, el escape de estos residuos peligrosos contribuye a la contaminación del medio ambiente así como a la salud y seguridad.

La preocupación ambiental ha sido una fuerza que ha llevado los cambios más significativos en los procesos de fundición del vidrio y un factor para determinar las materias primas a utilizar.

2.6.2 Impacto ambiental del Cr⁺⁶.

El cromo elemental es muy estable pero no es encontrado puro en la naturaleza; se sitúa en el sitio 24 de la tabla periódica, puede existir en estados de oxidación desde -2 hasta +6, pero por lo general es encontrado en su forma trivalente y hexavalente, estas son las dos formas más comunes ya que las formas +2,+4 y +5 son inestables y son convertidas rápidamente a +3 el cual puede ser oxidado a su forma +6.

La mayor parte de cromo hexavalente encontrada en la naturaleza es resultado de las emisiones industriales. La forma hexavalente es la segunda fase más

estable, pero aún así, es raro que se forme naturalmente, por lo general es producido por fuentes antropogénicas.

La exposición ocupacional del cromo y sus compuestos es encontrada en tres tipos de actividad industrial: (1) metalúrgica, (2) uso de materiales refractarios y (3) sales de cromato usada para pigmentos, pinturas y curtido.^[45]

Muchos compuestos de cromo con valencia 6 son los llamados cromatos, dicromatos, o ácido crómico; por lo general tienen un color amarillo y todos son tóxicos. Los compuestos con cromo hexavalente tienden a ser oxidadores y están asociados con el riesgo de cáncer y daños en el hígado. La forma hexavalente es más tóxica que su forma trivalente por su alto poder de oxidación y su fácil penetración en tejidos orgánicos. Los compuestos cromatos y ácidos conformados por cromo hexavalente tienden a ser fuertes agentes oxidantes y son causantes de daños al ADN y a estructura en tejidos.^[45]

La EPA (Environmental Protection Agency) definen a todo compuesto de cromo como tóxico, aunque los compuestos de cromo más tóxicos y cancerígenos tienden a ser fuertes agentes oxidantes en su estado de hexavalente. Se asume entonces que la toxicidad, carcinogenicidad y el riesgo que estos compuestos presentan están altamente relacionados con su especie química. Los efectos biológicos que ocasiona el cromo dependen de su forma química, solubilidad y valencia.

En su forma natural, el cromo trivalente tiene una baja toxicidad por su poca capacidad de permeabilidad y no es corrosivo, mientras que el cromo hexavalente de emisiones industriales, presenta una alta toxicidad por sus fuertes características de oxidación y su permeabilidad. Ambos el cromo trivalente y hexavalente impactan significativamente el desarrollo de la vida vegetal y animal. Aun así, aunque el cromo en general presenta una notoriedad

de ser un contaminante dañino al ambiente, la mayor parte de esa característica es por su toxicidad, carcinogenicidad, potencial oxidativo y riesgos reproductivos de los cuales son responsables los compuestos conformados por cromo hexavalente.^[45]

Algunos de los efectos a la salud humana son:

Ojos: daños irreversibles, irritaciones severas y posibles quemaduras. Su contacto diario produce conjuntivitis.

Piel: reacciones alérgicas, irritaciones con quemaduras, comezón y erupciones. Ulceras severas y profundas. Crónicamente produce dermatitis y posible destrucción de células de piel o úlceras severas.

Ingestión: daños gastrointestinales, irritaciones y náuseas, vómito. Daños a hígado y riñones. Su contacto crónico puede causar sangrados nasales, erosión de los dientes, dolores de pecho, bronquitis.

Inhalación: Irritación de vías respiratorias con dolor, tos, debilidad en la respiración y edema pulmonar. Ataques asmáticos y reacciones alérgicas. Su contacto crónico produce los mismos efectos que por medio de ingestión.^[45]

El contacto de esta sustancia durante el embarazo puede producir anomalías del feto por ruta subcutánea e intravenosa. Sus efectos en la reproducción han demostrado mortalidad en el producto y también cambios mutagénicos.^[45]

Tabla 6. Propiedades físicas del Cr⁺⁶.

Punto de ebullición	2,480 grados centígrados
Punto de fundición	1,900 grados centígrados
Gravedad específica	7.14
Peso molecular	51.996 gr/mol
Solubilidad en agua	Insoluble

3. METODOLOGIA.

3.1 Diagnóstico del proceso.

3.1.1 Condiciones de operación y materiales refractarios utilizados.

Para la realización del estudio se integró un equipo conformado entre personal de ecología y manufactura de la empresa, logrando comprender la operación del horno y los problemas que se presentan.

El proceso de fundición del vidrio esta compuesto por varias operaciones las cuales pueden ser identificadas y seleccionadas de una forma unitaria logrando con esto el entender y visualizar de una manera general las distintas actividades que en este tipo de industria son necesarias.

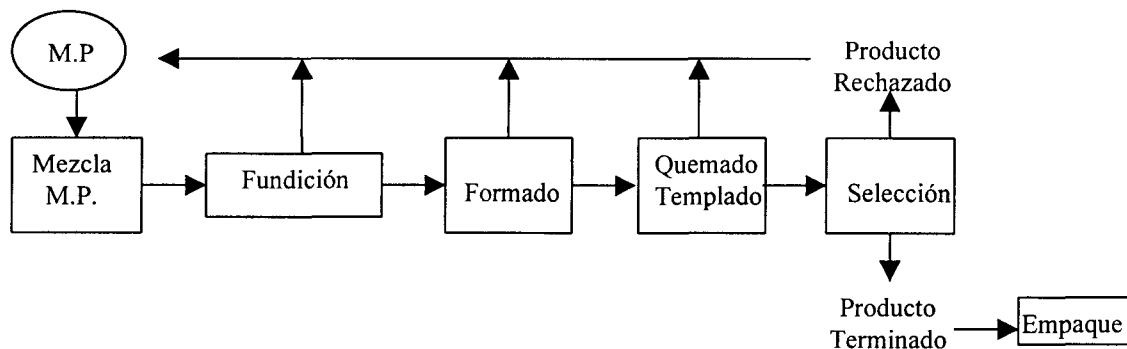


Figura 8. Operaciones unitarias para el proceso de fundición del vidrio.

Ya que el problema se presenta específicamente en el horno, esta operación unitaria se toma como una operación total. El horno esta compuesto por varias secciones las cuales dependen de diferentes condiciones de operación por lo cual es necesario el comprender su funcionamiento, estudiando las condiciones de operación de estas secciones. Esto ayuda a realizar una mejor metodología para el diagnóstico que se desea realizar.

La información de las condiciones de operación fue apoyada por el resumen de datos anual del horno como fueron la demanda de gas, el diesel, el boosting

utilizado por el horno y el estiraje, cada una de estas variables por un periodo de 28 días.

Al mismo tiempo se identifican las distintas secciones que conforman el horno tales como son la parte de los intercambiadores, la garganta, la bóveda, el área de alimentación de materias primas, cámaras de fundición, el refinador, compuertas de tiro y mariposa, etc. y las variables que afectan a cada una de ellas como son las temperaturas, la presión, el consumo de gas y diesel, la alimentación de aire, tiempos de operación de las cámaras. Estas lecturas fueron recabadas bajo la información de operación del horno.

También es importante el conocer con que materiales esta conformado el horno, estos son conocidos como materiales refractarios y sus características dependen de la sección del horno donde se encuentren, en especial los materiales refractarios que conforman los intercambiadores de calor, ya que es aquí donde se presenta una generación de residuos sólidos. Los intercambiadores de calor o checkers presentan distintos materiales refractarios dependiendo de su localización en el horno, así como también presentan diferentes condiciones de operación. En esta parte se tomó mucho en cuenta la localización del material refractario, su composición y las condiciones de operación a la que esta expuesta.

El residuo que se genera en esta sección fue sometido a una caracterización CRETIB identificando su peligrosidad al medio ambiente y con esto el orden de importancia dentro de nuestro diagnóstico.

3.1.2 Balance de materia.

Se deben visualizar las condiciones en las que se encuentra la operación de fundición, por lo que se aplica la metodología de balance de materia logrando con esto una cuantificación de las entradas y salidas de la operación, donde se toma en cuenta materias primas, producto, subproductos y residuos;

identificando de acuerdo a sus características las corrientes mas importantes en esta operación.

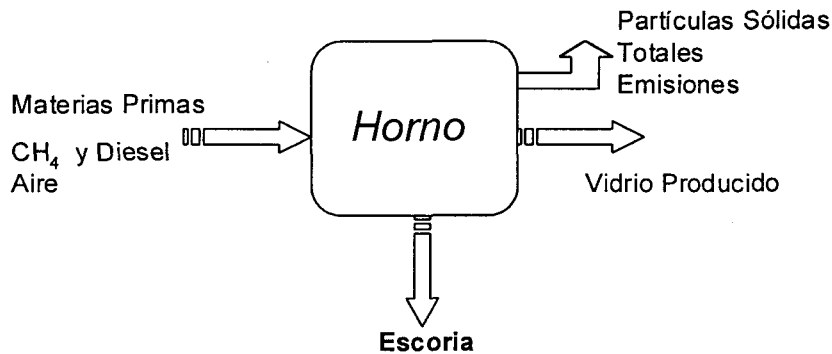


Figura 9. Entradas y salidas en la operación de fundición.

Las entradas y salidas deben de cuantificarse. Esto se logra tomando en cuenta los parámetros de materias primas, combustible utilizado, el estiraje, la salida de gases y su caracterización como también el pesado e identificación de los residuos sólidos generados en los regeneradores y que son considerados como una salida en la operación del horno.

La información generada de las entradas y salidas del proceso es muy importante, por ejemplo, cada una de las materias primas que son añadidas deben de pesarse para mas adelante realizar un balance considerando el estiraje producido. Al mismo tiempo es importante que la medición de combustible consumido y la caracterización de los gases producto de la combustión cumplan con el balance de materia.

Los datos recabados son presentados por un periodo de 28 días de producción. Al haber obtenido los datos cuantificados de cada una de las entradas y salidas de la operación del horno; se procede entonces a una elaboración de balance de materiales.

La elaboración de balance de materiales es fundamental para el entender el comportamiento del proceso. Este balance proporcionará la información fundamental para observar si el proceso esta bajo condiciones de operación estables. Hay que recordar que al recurrir al balance de materiales se debe de cuantificar un total final muy parecido entre cada una de las entradas al proceso y todas las salidas que se presentaron, considerando que debe de cumplirse el balance global.

3.1.3 Jerarquización de residuos.

Al haber definido las operaciones unitarias del proceso, las entradas y salidas y haber elaborado el balance general de materiales, se procede a realizar una jerarquización de los residuos que se presentan en la operación de fundición del vidrio.

Se debe de obtener un orden de importancia o jerarquía de cada residuo, estos al estar identificados y cuantificados deben ser evaluados desde distintos criterios como son el económico y el ambiental definidos por el equipo de trabajo, por medio de una herramienta de control denominada matriz de priorización. Esta herramienta cuantifica la importancia relativa de cada uno de los criterios señalados y compara cada uno de los residuos entre sí. Al utilizar esta herramienta se obtiene un valor ponderado por residuo, incluyendo en este valor cada uno de los criterios utilizados.

La jerarquización de residuos ayuda a asegurar que la estrategia de minimización sea enfocada hacia los residuos que representen un mayor beneficio para la empresa y el medio ambiente según los parámetros fijados por la misma. La metodología de jerarquización establece la definición de los diferentes criterios a evaluar, definiendo un porcentaje dependiendo de la importancia que tengan para la gerencia. Para iniciar una jerarquización se procede a identificar todos aquellos residuos que están involucrados en el

proceso, para posteriormente establecer la ponderación de cada uno de los criterios que se desean evaluar.

Al haber identificado los residuos y establecer los criterios para la evaluación se procede a definir la escala de evaluación a utilizar para posteriormente proceder a la evaluación de los residuos entre sí para cada criterio dado en la escala ya definida. La tabla 7 muestra la escala a utilizar para definir el significado de la importancia para ayudar a una jerarquización de los residuos. Como se logra apreciar a mayor valor su importancia será mayor mientras que a menor valor su importancia será menor. Estos valores de importancia son aplicados en una matriz de relación entre los residuos (ver tabla 8) la cual nos ayuda a relacionar cada uno de los diferentes valores de importancia de cada residuo que estamos evaluando.

Tabla 7. Escala utilizada en la evaluación.

ESCALA	SIGNIFICADO DE LA IMPORTANCIA
1	Igualmente importante
5	Significativamente importante
10	Excesivamente importante
1/5	Significativamente menos importante
1/10	Excesivamente menos importante

Para realizar esta evaluación se genera una matriz por cada uno de los criterios que vayan a ser utilizados, en este caso los criterios a considerar son el económico y el normativo por lo que se generan dos matrices.

Al tener identificados los residuos a evaluar se procede a realizar el análisis con las matrices económicas y normativas de acuerdo a la escala de ponderación de cada uno de ellos. Para lo cual es necesario crear una matriz de evaluación para cada uno de los criterios establecidos.

Tabla 8. Matriz de relación entre residuos.

RESIDUOS	1	2	3	4	Sum	%
1						
2						
3						
4						
				TOTAL		

Es necesario recabar la información de cada uno de los residuos presentados como es la cantidad generada, su costo unitario, su costo total, su concentración en la salida, la norma de su concentración, la normatividad, la razón de concentraciones y la razón de concentración con respecto a la norma ya que esto ayuda a visualizar las partes más importantes de cada uno de los residuos presentados.

Al desglosar la información de las matrices de los residuos tanto económica como normativa, se realiza una ponderación total de cada uno de estos en una matriz de ponderación donde se muestra el porcentaje en valor de importancia de cada uno de los residuos, mostrando una sumatoria y su porcentaje total.

Tabla 9. Matriz de ponderación de los residuos identificados.

Residuo	Económico		Normativo		Sumatoria	Porcentaje %
	%	%	%	%		
1						
2						
3						
4						
					Total	

Esta matriz de ponderación muestra los residuos por orden de jerarquía logrando la identificación de acuerdo al valor de importancia que estos tengan.

La metodología establecida ayuda a la fácil cuantificación, caracterización y jerarquización de cada uno de los residuos tomados en cuenta en la operación que esta siendo analizada para la identificación de sus residuos.

3.2 Identificación de mecanismos de origen y planteamiento de alternativas

El tener identificados a los residuos en orden de importancia según los criterios señalados ayudando a visualizar cual de estos es el que debe de ser considerado como una prioridad para la operación, se realiza entonces una exhaustiva revisión bibliográfica generadora de fuentes de información ayudando a entender los distintos mecanismos de origen del residuo.

La información bibliográfica generada es apoyada directamente en los diagramas de fase de sustancias químicas y en investigaciones realizadas respecto a las condiciones de operación de los materiales refractarios en la industria del vidrio.

Al lograr el entendimiento de los mecanismos de generación se elabora un árbol de causa - efecto identificando todos los mecanismos que pueden ser precursores del origen de los residuos y en particular se trata de identificar el mecanismo principal de generación. Este esquema en forma de árbol ayuda a la identificación de la rama más importante causante de la generación en el proceso.

Identificar el principal o los principales mecanismos ayuda a encontrar las distintas alternativas de cambio que pueden ser planteadas en el proceso, encontrando las soluciones desde diferentes actividades como en los diseños ecoeficientes, rediseños y en las condiciones de operación.

4. DIAGNOSTICO DEL PROCESO.

4.1 Condiciones de operación.

Para realizar el diagnóstico ambiental de la operación unitaria del horno de fundición es necesario hacer una revisión de las condiciones de operación a los cuales esta sujeto el proceso y de los materiales que están siendo añadidos a este.

A continuación se muestran los resultados de las condiciones de operación actuales (ver tabla 10).

Tabla 10. Resumen de datos Horno M-5.

HORNO M-5 RESUMEN DE DATOS					
MES 1998	GAS FUNDIDOR M3/MES	DIESEL LTS/MES	BOOSTING KWH/MES	ESTIRAJE TON/MES	INDICE mmbtu's/TON
Enero	446,689	105,736	488,787	1,304	16.87
Febrero	424,150	93,305	456,899	1,127	17.68
Marzo	460,848	101,307	505,267	1,225	17.70
Abril	412,765	94,805	461,719	1,174	16.69
Mayo	457,811	97,317	387,121	1,226	17.16
Junio	445,354	95,045	470,971	1,215	17.11
Julio	446,269	96,283	495,489	1,264	16.58
Agosto	473,590	101,666	470,885	1,274	17.29
Septiembre	461,917	98,213	442,183	1,230	17.39
Octubre	479,468	101,324	467,550	1,261	17.61
Noviembre	462,838	100,424	466,935	1,210	17.84
Diciembre	480,011	104,549	463,822	1,163	19.21
TOTAL ACUMULADO	5,451,710	1,189,974	5,577,628	14,674	PROMEDIO 17.43

Es necesario analizar los consumos de combustible por mes, el boosting necesario y el estiraje en toneladas del horno M – 5 durante la campaña establecida para lograr apreciar el consumo total de cada combustible y los kilowatts hora utilizados por el sistema eléctrico del boosting, al mismo tiempo se contabiliza el estiraje total durante la campaña de producción (tabla 10).

Hay que recordar que el vidrio de rechazo conocido como cullet implica hasta cierto punto un problema en el proceso de fundición de vidrio, aunque el cullet puede ser necesario en la formulación del vidrio. En este caso la mezcla o batch de la formulación del vidrio borosilicato se compone de un 50% de cullet, ayudando con esto a disminuir el consumo de energía, se presenta un ahorro en la utilización de materias primas vírgenes y nos ayuda también a disminuir el costo de fabricación generado.

El costo generado es considerado el costo de energéticos utilizados para la producción diaria en promedio de 38 toneladas, este costo es de \$32,665.00, por lo tanto el costo en energéticos para producir una tonelada de vidrio es de \$859.00.

El horno tipo *sideout* cuenta con dos intercambiadores situados a los lados del horno como se muestra en la figura 10.

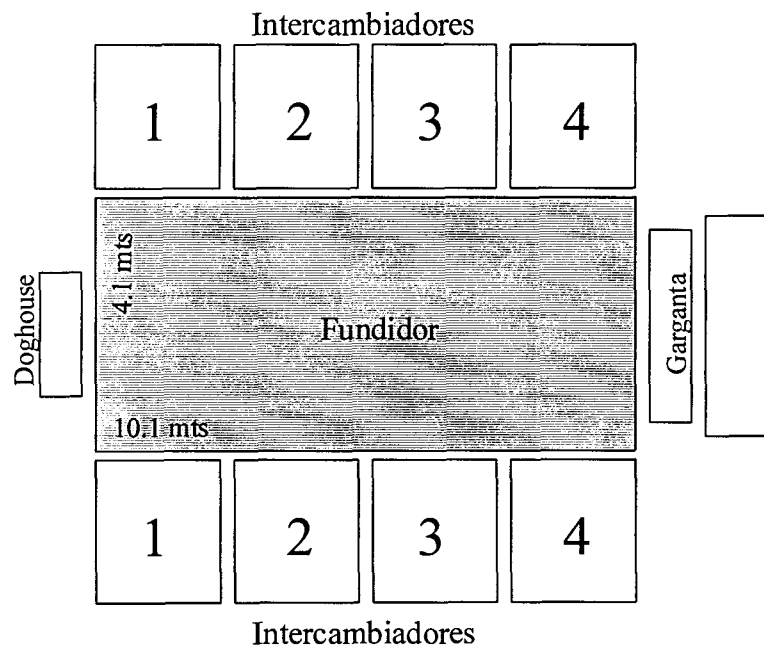


Figura 10. Secciones del horno vista superior.

Cada una de las secciones del intercambiador es numerada para llevar un mejor control de su temperatura; la materia prima es alimentada de la parte posterior del horno en la sección de *doghouse*. Cada una de las secciones del intercambiador, llamadas cámaras están separadas por un muro compuesto de materiales de sílica en la parte superior

(60%) y de arcilla (40%) en la parte inferior, por lo que cada una de las cámaras se encuentra separada una de otra. Estas secciones del intercambiador varían de temperaturas ya que el vidrio que se encuentra fluyendo a través de la parte del fundidor necesita de diferentes condiciones; cada sección del intercambiador cuenta con los diferentes números de puertos a distintas temperaturas para ir dando las condiciones y temperaturas necesarias al vidrio fundido.

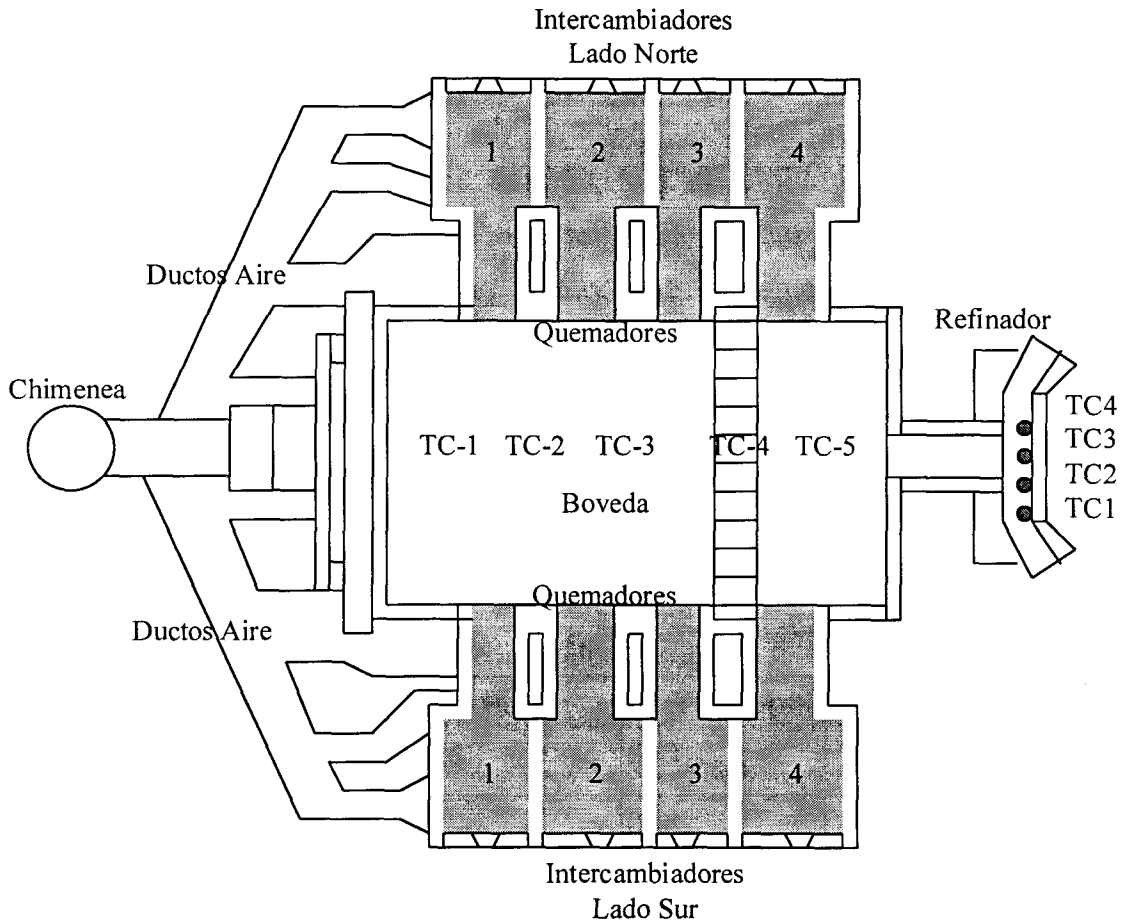
Las diferentes temperaturas de las cámaras son muy importantes ya que cambian dependiendo de que lado están trabajando los quemadores (tabla 11), estas temperaturas fueron tomadas del control automático del horno por lo que son temperaturas puntuales.

Tabla 11. Temperaturas de las cámaras.

INTERCAMBIADOR	Intercambiador Lado Norte		Intercambiador Lado Sur	
	TEMPERATURA		TEMPERATURA	
	Grados Centígrados		Grados Centígrados	
	NORTE	SUR	NORTE	SUR
1	648	372	440	600
2	580	322	303	580
3	566	316	353	498
4	632	406	394	607

Se aprecia un control de temperaturas en estas zonas del horno. Para lograr entender las diferentes secciones y donde se están llevando los controles de temperatura se muestra la figura 11 del horno M-5 utilizado en la elaboración del vidrio borosilicato. En este horno se logra apreciar la parte de chimenea y los ductos de aire por donde es inyectado el aire y por donde son extraídos los gases de la combustión dependiendo que lado del intercambiador este trabajando. Se aprecian también cada uno de los intercambiadores y el lado que corresponde, las zonas para la temperatura de bóveda, la sección de quemadores, el ducto de acondicionador y las partes del refinador.

Las temperaturas de bóveda dependen de que lado se encuentren trabajando los quemadores, ya que a medida de que el vidrio va fluyendo, las temperaturas cambian para lograr el acondicionamiento necesario para la fabricación del tipo de piezas deseadas (ver tabla 12).



TC-#: Temperaturas de bóveda. TQ#: Temperaturas del refinador.

Figura 11. Diagrama Horno M-5.

Tabla 12. Temperaturas de bóvedas.

	Temperaturas de Bóveda Grados Centígrados	
	Quemadores Lado Norte	Quemadores Lado Sur
TC-1	1,564	1,560
TC-2	1,599	1,612
TC-3	1,670	1,663
TC- 4	1,646	1,646
TC-5	1,651	1,648

La variación de temperaturas en la sección de la bóveda es mínima y depende de que lado el intercambiador se encuentre trabajando, aquí es necesario llevar un control adecuado en cada una de las secciones de la bóveda para lograr el acondicionamiento total del vidrio.

Las temperaturas del refinador son otro punto importante de llevar control ya que aquí es donde se da el último acondicionamiento necesario al vidrio fundido (tabla 13). Se logra observar que esta sección no depende de que lado este trabajando el intercambiador si no mas bien del sistema de calentamiento eléctrico, teniendo que el vidrio fluya a altas temperaturas y se encuentre listo para alimentarse a las máquinas moldeadoras.

Las temperaturas mostradas en las tablas 12 y 13 fueron tomadas de los datos de control automático del horno.

Tabla 13. Temperaturas del refinador.

Temperaturas del Refinador		
Grados Centígrados		
	Quemadores Lado Norte	Quemadores Lado Sur
TQ-1	1,526	1,525
TQ-2	1,600	1,600
TQ-3	1,600	1,600
TQ-4	1,498	1,498

Los quemadores están situados a la salida de cada una de las secciones del intercambiador, se cuenta con nueve quemadores y su consumo de combustible como también su alimentación de aire para la combustión varían dependiendo en que sección se encuentren. La figura 12 muestra la forma y distribución en que tienen los quemadores.

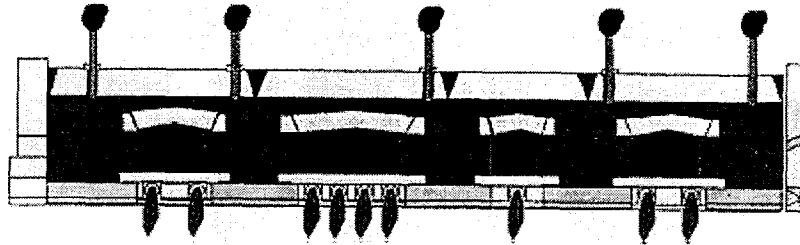


Figura 12. Distribución de los puertos de fundición.

En la sección de los quemadores o puertos es necesario llevar los consumos de combustible y alimentación de aire por quemador; logrando tener un mejor control en la relación aire/combustible para mayor eficiencia en el proceso de la combustión (tabla 14). Estas lecturas son tomadas del control automático del horno por lo que son lecturas puntuales de operación.

Tabla 14. Consumo de Combustible y Alimentación de Aire.

LADO NORTE									
COMBUSTIBLE	Q - 1	Q - 2	Q - 3	Q - 4	Q - 5	Q - 6	Q - 7	Q - 8	Q - 9
GAS (m3/hr)	62	62	76	75	74	75	79	75	75
DIESEL (L/hr)	13	13	13	13	13	13	13	13	13
AIRE (m3/hr)	1,433		3,290				856	1,818	
LADO SUR									
COMBUSTIBLE	Q - 1	Q - 2	Q - 3	Q - 4	Q - 5	Q - 6	Q - 7	Q - 8	Q - 9
GAS (m3/hr)	62	62	76	76	74	74	79	76	75
DIESEL (L/hr)	13	13	14	13	13	13	13	13	13
AIRE (m3/hr)	1,456		3,503				832	1,842	

Q - # : número del quemador en operación

4.2 Materiales refractarios utilizados en los intercambiadores de calor.

Es muy importante analizar los materiales refractarios que están siendo utilizados. En la figura 13 se muestra los materiales refractarios que actualmente son utilizados, donde en las secciones 1 y 2 son diferentes a los de las secciones 3 y 4. Cada una de las secciones cuenta con un 50% de cada material refractario utilizado.

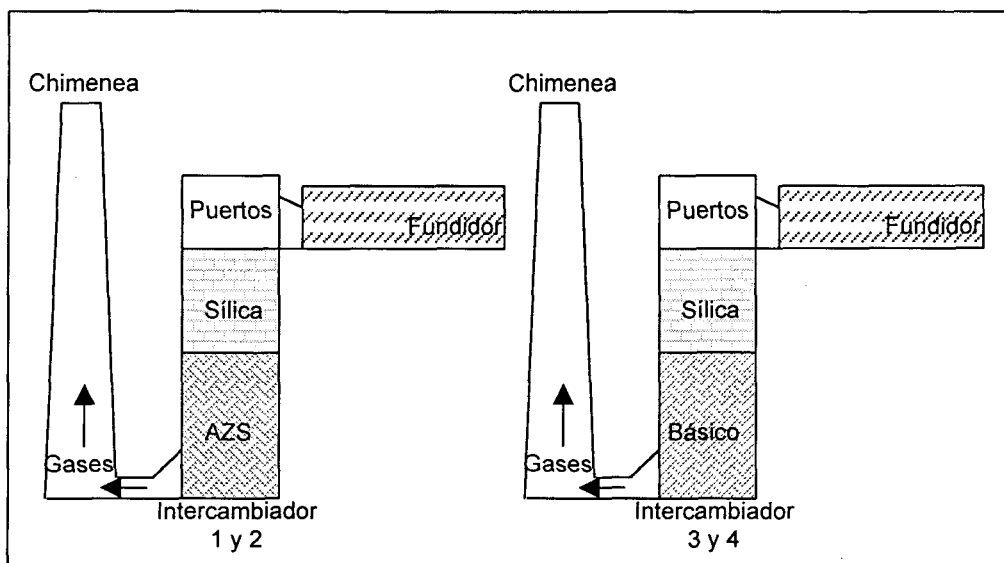


Figura 13. Arreglo de materiales refractarios en los regeneradores .

Las cámaras 1 y 2 cuentan con material refractario de sílica y AZS (alúmina-zirconia-silica), mientras que las cámaras 3 y 4 cuentan con material refractario sílica y básico. Las cámaras 3 y 4 son las que generan las escorias impregnadas de cromo por la composición química del refractario.

El principal problema ambiental que se presenta es la generación de escorias del material refractario que se encuentran impregnadas de cromo hexavalente. Este cromo se encuentra en forma trivalente en la composición del material refractario (checker) y es liberado en forma de cromo hexavalente por las condiciones de operación a la que están sometidos y a su composición. El estudio CRETIB indica que es tóxico y corrosivo para el medio ambiente por lo que es clasificado como un residuo sólido peligroso.

La explicación de la formación del cromo hexavalente en estas secciones del intercambiador se expondrá mas adelante. Los porcentajes del material refractario sílica y básico se muestran en las tablas 15 y 16 respectivamente.

Las escorias son producto de las condiciones de operación a la que está sometido y al contacto del material refractario básico (gases de la combustión a altas temperaturas, partículas volátiles, alta corrosividad y reacciones).

Tabla 15. Composición porcentual de Refractario Sílica.

COMPUESTO QUÍMICO	REFRACTARIO SÍLICA %
SiO ₂	95.69
Na ₂ O	0.02
K ₂ O	0.04
Al ₂ O ₃	0.14
CaO ₂	3.05
FeO ₂	0.03
Fe ₂ O ₃	0.89
L.O.I	0.14

Tabla 16. Composición porcentual de Refractario Básico.

COMPUESTO QUÍMICO	REFRACTARIO BASICO %
MgO	81
Cr ₂ O ₃	5
Fe ₂ O ₃	8
Al ₂ O ₃	2
CaO	2.5
SiO ₂	1

4.3 Generación de escoria en los intercambiadores.

Se debe de tomar en cuenta la generación de escoria en los intercambiadores, por lo que es necesario el dar una explicación detallada de la manera en que estos están conformados. En la figura 14 se puede observar un intercambiador compuesto de materiales refractarios de sílica y básico, que es donde se esta liberando la escoria impregnada de cromo hexavalente.

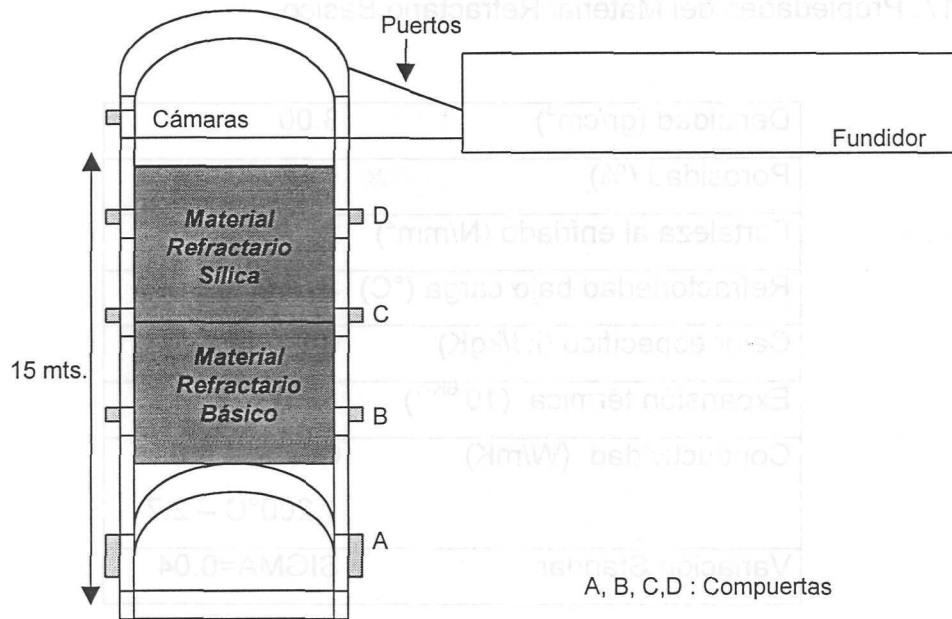


Figura 14. Conformación del Intercambiador de Calor.

Se aprecia que se cuenta con unas compuertas que sirven para supervisar los taponamientos de la torre. Para supervisar los taponamientos es necesario ubicar en la parte baja, llamada cenicero, una sombra de red, formada por la luz de los quemadores, donde al ver que la red esta incompleta o llena de sombra indica que la torre esta tapada en alguna sección del intercambiador, por lo que se procede a supervisar cada una de las compuertas para ver la sección donde ha sido afectada.

Los arcos que soportan todo el arreglo de los refractarios son de material de arcilla los cuales soportan una temperatura máxima de 800°C.

El ladrillo básico utilizado tiene como nombre técnico RADEX EGT el cual es un ladrillo compuesto de magnesita y cromo con enlaces cerámicos, presenta una porosidad y una permeabilidad baja, resistente al flujo de gases y materias prima como también presenta una buena resistencia al choque térmico. Las dimensiones que presenta son de 9" x 4.5" x 3". Su aplicación principal es para la industria del vidrio. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Propiedades del Material Refractario Básico.

Densidad (gr/cm ³)	3.00
Porosidad (%)	<19
Fortaleza al enfriado (N/mm ²)	>30
Refractoriedad bajo carga (°C)	>1,600
Calor específico (kJ/kgK)	0.94
Expansión térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	12.5
Conductividad (W/mK)	600°C – 5.0 1,200°C – 2.7
Variación Standar	SIGMA=0.04

El problema de formación de escoria con cromo hexavalente se presenta en las cámaras 3 y 4 de ambos lados del horno, puesto que cuentan con material refractario básico y ocasionan el 40% de la generación de escoria del horno equivalente a 875 kilogramos por mes.

Mientras que en las cámaras 1 y 2 son responsables de generar el 60% de la escoria total del horno lo que equivale a 1,321.5 kilogramos por mes; ya que las condiciones de operación tales como temperaturas, cargado de materias primas y la generación del carryover son causas para que el material refractario de estas secciones del intercambiador experimenten un mayor desgaste en su composición.

La figura 15 muestra en color oscuro la ubicación de las cámaras generadoras de escoria en el horno de fundición del vidrio.

El perfil de temperaturas de los intercambiadores debe de tomarse por secciones. Es completamente lógico que en la parte superior del intercambiador se presentan las temperaturas altas, mientras que en la parte media y baja se presentan las temperaturas medias y bajas respectivamente.

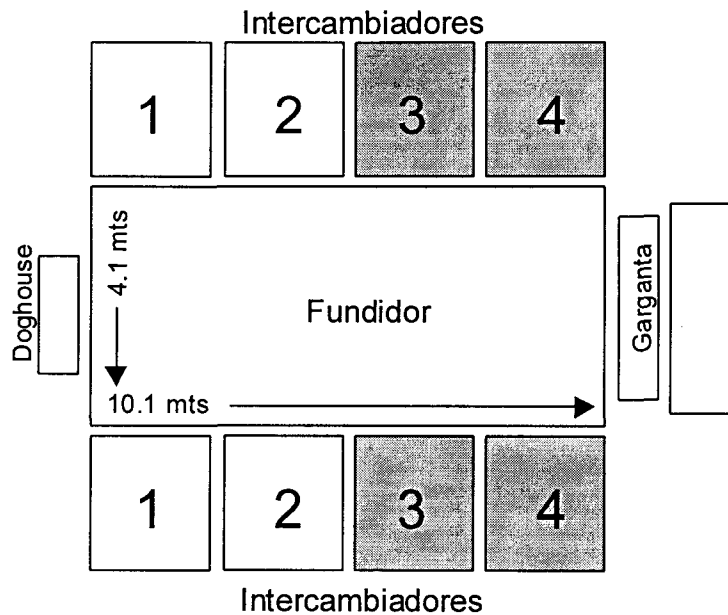


Figura 15. Intercambiadores generadores de escoria con cromo.

Anteriormente se mencionó que los intercambiadores trabajan de una manera muy particular, por un lado trabajan los quemadores por donde se inyecta aire del exterior para ayudar a la combustión, mientras que por el otro lado se encuentra expulsando los gases de la combustión, esto quiere decir que por el lado donde estamos inyectando el aire, cualquiera de las secciones del intercambiador sufrirá una disminución en su temperatura.

Mientras que por el lado donde se expelen los gases de la combustión se presentan las altas temperaturas. Al realizar los cambios de quemadores, las temperaturas cambian pero presentan el mismo comportamiento, por lo que se encuentran unos perfiles de temperatura muy particulares y estos pueden ser identificados por las secciones altas, medias y bajas del intercambiador.

Los perfiles de temperatura que se presentan en las cámaras tomados desde su punto superior al inferior se muestran en la siguiente tabla, donde en las cámaras 3 y 4 se encuentra el material refractario básico y que pueden presentar las condiciones para la

generación de cromo hexavalente. Estas temperaturas fueron tomadas en campo con ayuda de un pirómetro y a distintas alturas de cada una de las cámaras.

Tabla 18. Perfil de temperaturas en cámaras 3 y 4.

	CAMARA 3		CAMARA 4	
	SUR(°C)	NORTE(°C)	SUR(°C)	NORTE(°C)
SUPERIOR	1,550	1,569	1,560	1,605
	1,461	1,388	1,267	1,407
	1,260	1,378	1,137	1,155
	1121	1,302	976	934
	872	1,249	907	1,031
INFERIOR	582	868	757	951
	681	674	664	582

Se aprecian que en los niveles inferiores de las cámaras las temperaturas muestran que las temperaturas en las zonas bajas y la alcalinidad del material son condiciones idóneas para que la cinética de formación del cromo hexavalente se efectúe. El material básico compuesto por magnesia y cromita se encuentra en la mitad baja del intercambiador, por lo que esta localizado en parte media y baja de los intercambiadores 3 y 4. Las temperaturas que se encuentran en esas secciones varían de 600°C a 900°C. El perfil de temperaturas en esta sección puede observarse en la figura 16. Se logra observar que cada 20 minutos las temperaturas sufren una disminución en su valor, esto es ocasionado por el cambio de quemadores del lado sur a lado norte.

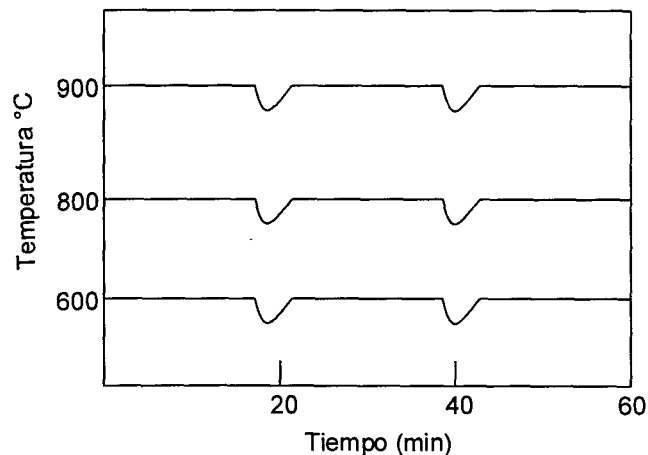


Figura 16. Perfil de temperatura en sección media y baja del intercambiador.

4.4 Balance de materiales.

El balance se realiza tomando como base las cantidades consumidas y producidas en un periodo de un mes mostrado en la tabla 19.

Tabla 19. Balance de materiales de vidrio borosilicato.

ELEMENTO	ENTRADA (kg/mes)	SALIDA (kg/mes)
<i>COMPOSICION VIDRIO</i>		
Acido Bórico	12,246.50	
Alúmina Calcinada	8,715.00	
Cloruro de Potasio	5,926.00	
Carbonato de Sodio	147.75	
Arena Oklahoma Especial	365,842.50	
Bórax Anhídrido	75,956.75	
Cullet Duran	824,925.00	
Vidrio Extraído		1,257,250.00
Productos de la combustión PST		11,038.65
TOTALES	1,293,759.50	1,268,288.65
% ERROR		1.96

La figura 17 muestra todas las entradas y salidas del proceso de fundición de las materias primas para la elaboración del vidrio borosilicato.

Es importante mencionar que la escoria no se contabiliza ya que esta no esta sujeta a una entrada o salida del proceso, pero si tiene un efecto en la masa del horno con respecto al tiempo, ya que sufre una pérdida de los materiales que conforman el horno.

Esto se puede ejemplificar de la siguiente manera: $dm / dt =$ cambio de la masa del horno con respecto al tiempo en el lapso de un mes; donde dm es el diferencial en masa de material refractario extraído como escoria y dt es el diferencial de tiempo en que se

genera esta escoria, esto es igual a expresarlo de la siguiente forma, $dm / dt = 2,187.5$ kg/mes.

Base de cálculo de 1 mes.

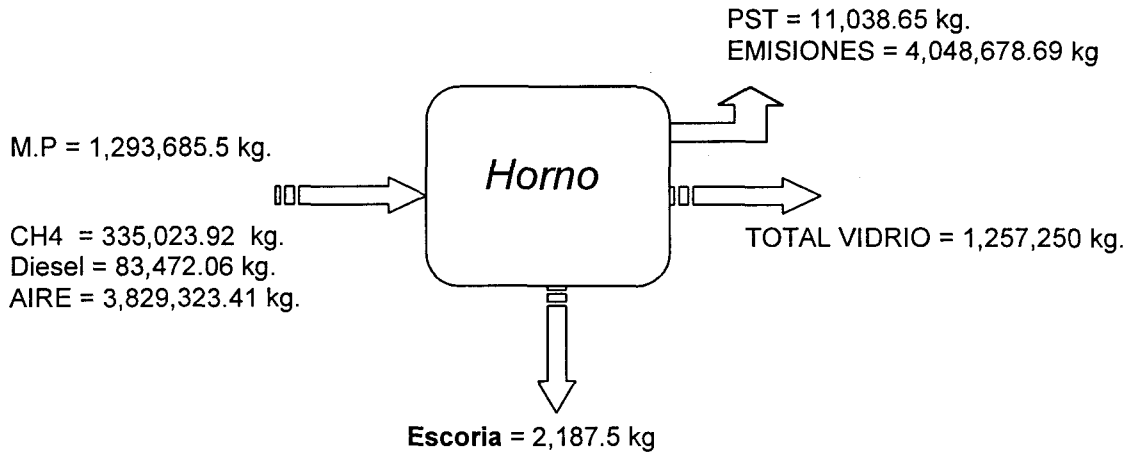


Figura 17. Balance de materiales en horno de fundición.

4.5 Jerarquización de residuos.

En la tabla 20 se muestran los residuos generados en el proceso de fundición del vidrio así como la cantidad generada de cada uno de ellos en un lapso de tiempo de un mes.

Tabla 20. Residuos generados en el proceso de fundición de vidrio.

RESIDUO	CANTIDAD (kg. / mes)
Escoria	2,187.50
CO ₂	1,223,424.00
NO _x	55,834.47
SO ₂	1,836.00
PST	11,038.65

La empresa definió los criterios económicos y normativos con una ponderación de 70% y 30% respectivamente, ya que el criterio de la empresa es el tratar de recuperar toda inversión en un plazo entre 6 meses y un año.

Tabla 21. Ponderación de criterios a evaluar.

Criterio de Priorización	Valor (%)
Económico	70
Ambiental	30

Al haber definido los criterios para la evaluación lo siguiente es definir la escala de evaluación a utilizar.

Tabla 22. Escala utilizada en la evaluación residuos.

ESCALA	SIGNIFICADO DE LA IMPORTANCIA
1	Igualmente importante
5	Significativamente importante
10	Excesivamente importante
1/5	Significativamente menos importante
1/10	Excesivamente menos importante

Los residuos sujetos a evaluación por lo que se general se elabora una tabla donde se muestra la descripción de cada uno de estos.

Tabla 23. Descripción de los residuos a evaluarse.

Número de Residuo	RESIDUO
1	Escoria
2	CO ₂
3	NO _x
4	SO ₂
5	PST

A continuación se procede a la evaluación de los residuos entre sí para cada criterio dado en la escala ya definida. Para realizar esta evaluación se genera una matriz por cada uno de los criterios que vayan a ser utilizados. En este caso los criterios mencionados fueron el económico y el normativo.

Tabla 24. Matriz de jerarquización para el criterio económico.

Residuo	1	2	3	4	5	Sumatoria	%
1		10	10	10	5	35	39.207
2	0.1		0.14	0.2	0.1	0.54	0.6049
3	0.1	7		3	0.1	10.2	11.426
4	0.1	5	0.33		0.1	5.53	6.1947
5	8	10	10	10		38	42.567
TOTAL						89.27	100

Tabla 25. Matriz de jerarquización para el criterio ambiental.

Residuo	1	2	3	4	5	Sumatoria	%
1		10	10	10	10	40	53.555
2	0.1		0.13	0.17	0.13	0.53	0.7096
3	0.1	8		3	3	14.1	18.878
4	0.1	6	0.33		0.2	6.63	8.8767
5	0.1	8	0.33	5		13.43	17.981
TOTAL						74.69	100

En la matriz de jerarquización económica se aprecia que los residuos más importantes son las PST con un 42.56% y la escoria con un 39.20%; mientras que en el criterio ambiental tenemos en primer lugar a la escoria con un 53.55% seguida de los óxidos de nitrógeno con un 18.87% y las PST con un 17.98%.

En la matriz económica las PST fueron tomadas como materia prima no utilizada, mientras que los óxidos de nitrógeno son los que pueden acarrear problemas normativos por que se encuentran fuera de norma.

En la tabla 26 se presenta la información generada con respecto a los residuos, incluyendo costos y normas para estos, así como también la razón de concentraciones entre la concentración actual que presentan y la razón de comparación con la norma.

Tabla 26. Resumen de los residuos identificados en el proceso.

Num.	RESIDUO	CANT/MES kg/mes.	COSTO UNITARIO \$/ton	COSTO TOTAL GENERADO \$/mes.	EMISION CONCENTRACION	EMIS/CONC MAXI PERMISIBLE	EMIS/CONC mg/m3	RAZON CONCENTRACION	NORMA	RAZON CONC/NORMA
1	Escoria Impregnada Cromo VI	2,187.5	\$1,350 confinamiento \$350 transporte	\$3,303.13	210.53 mg/lt	5 mg/lt CRETIB	210,530	2,447.45	NOM-052-ECOL-93 NOM-053-ECOL-93 NMX-AA-44 5 mg/lt	42,106
2	Dioxido de Carbono	1,223,424	NA*	NA*	NA*	NA*	923,980.4	10,741.5	NA*	NA*
3	Oxidos de Nitrogeno	55,834.47	NA*	NA*	44.41 kg/ton vidrio	30 kg/ton vidrio	2,435.21	28.31	NOM-097-ECOL-95 30 kg/ton vidrio	1.48
4	Oxidos de Azufre	1.836	NA*	NA*	70.14 ppm.	2100 ppm.	86.02	1	NOM-085-ECOL-94 2100 ppm.	0.0334
5	Partículas Sólidas Totales	11,038.65	\$350 arena	\$ 3,863.53	8.78 kg/ton vidrio	9.72 kg/ton vidrio	498.71	5.80	NOM-097-ECOL-95 9.72 kg/ton vidrio	0.9033

NA* = No aplica. Ya que en emisiones por predio no están sobrepasando las normas por lo cual no se hacen acreedores de multas por parte de las instituciones encargadas. Aunque en su caso la emisión de NOx sería la más importante a controlar.

Con respecto a las PST se puede apreciar que tienen un costo generado, el cual es muy parecido al costo de la escoria producida, pero se encuentra dentro de la normatividad, esto no implica mucho cambio puesto que en esta ocasión el objetivo de la empresa es la reducción del residuo sólido que se presenta como escoria.

Cabe señalar que dentro de los criterios normativos las emisiones producidas por los hornos de fundición, son tomadas como predio y no como unidad, por lo que la normatividad esta siendo cumplida y no se encuentra fuera de estándares.

Entonces se procede a realizar una matriz para incluir la ponderación a cada uno de los criterios seleccionados, obteniendo con esto la relación de importancia de cada uno de los residuos para posteriormente realizar una tabla donde se especifiquen los residuos en orden de importancia.

Tabla 27. Matriz ponderada del residuo a jerarquizar.

Residuo	Económico		Normativo		Sumatoria	Pocentaje %
	%	%	%	%		
1	39.207	27.4449	53.555	16.0665	43.5114	43.51%
2	0.6049	0.42343	0.7096	0.21288	0.63631	0.64%
3	11.426	7.9982	18.878	5.6634	13.6616	13.66%
4	6.1947	4.33629	8.8767	2.66301	6.9993	7.00%
5	42.567	29.7969	17.981	5.3943	35.1912	35.19%
TOTAL					99.99981	100.00%

Tabla 28. Residuos Jerarquizados.

<i>Número de Residuo</i>	<i>Descripción del Residuo</i>	<i>Valor de la ponderación</i>	<i>Jerarquía del Residuo</i>
1	Escoria	43.51%	I
2	CO ₂	0.64%	V
3	NO _x	13.66%	III
4	SO ₂	7.00%	IV
5	PST	35.19%	II

La realización de la matriz de jerarquización nos muestra que la escoria es el residuo prioritario a reducir mientras que las emisiones de PST y óxidos de nitrógeno son las emisiones que deben de tomarse en consideración.

5. IDENTIFICACION DE MECANISMOS DE ORIGEN.

5.1 Teoría del origen de la generación de cromo hexavalente en hornos fundidores de vidrio.

Los materiales refractarios relacionados con compuestos como el cromo, tales como el refractario conteniendo magnesita y cromita, son utilizados en sistemas donde las altas temperaturas son esenciales para obtener un buen proceso de producción; se utilizan generalmente en la industria de fundición del acero, cobre, cemento y vidrio por su excelente resistencia al choque térmico y a la corrosión.

La mayoría del cromo contenido en este refractario existe en su forma de cromo trivalente. De cualquier forma el cromo trivalente puede oxidarse a cromo hexavalente bajo condiciones de oxidación durante su fabricación o durante el uso de este como material refractario. Por lo tanto, el refractario con contenidos de magnesita y cromita desgastado es clasificado como un residuo sólido peligroso para el ambiente cuando este contiene niveles por arriba de las 5 ppm de cromo hexavalente.

En promedio 90,000 toneladas se producen de refractarios compuestos de magnesita y cromita anualmente en los Estados Unidos. En 1991 la EPA reportó una cantidad de 35,129 toneladas de desechos entre cromo y sus derivados. De esta cantidad es muy probable que una fracción significativa corresponda a materiales refractarios contaminados con cromo. Es importante el entendimiento de los principales factores que envuelven la formación del cromo hexavalente ya que estos pueden ser utilizados para evitar su formación disminuyendo con esto la liberación de residuos sólidos peligrosos al medio ambiente.

5.1.1 El sistema $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$.

Para lograr identificar los factores que promueven la formación de Cr^{+6} es necesario entender el diagrama de fases $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. Este diagrama de fases es utilizado como una guía para predecir la temperatura de formación y la

composición del cromo hexavalente contenido en las diferentes fases del refractario compuesto por cal, magnesita y cromita durante su producción y uso.

El sistema, bajo condiciones reductoras, tiene únicamente cromo trivalente tales como α - CaCr_2O_4 y β - CaCr_2O_4 como fases estables a presiones parciales de oxígeno bajas y en un rango establecido de temperaturas como se muestra en la figura 18.

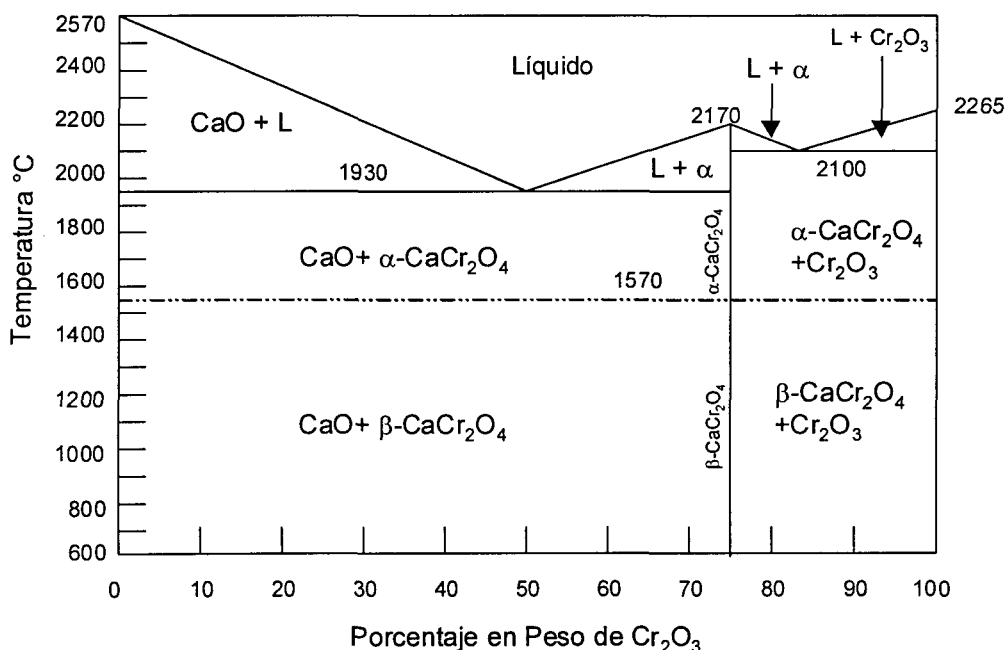


Figura 18. Diagrama de fases del sistema $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de reducción^[25].

Actualmente se cuenta ya con varios diagramas de fase para el estudio del sistema bajo condiciones de operación. Algunos de estos se mencionan más adelante para entender el comportamiento del sistema y la generación del cromo hexavalente.

En la tabla 29 se muestra el estado estable de las fases dadas en un rango de temperaturas a condiciones de presión parcial de oxígeno bajas.

Tabla 29. Fases estables dadas a un rango de temperatura y baja presión de oxígeno.

Fases Estables Puras	Rango de Temperaturas Grados Centígrados	Porcentaje en Peso de Cr ₂ O ₃
CaO + β-CaCr ₂ O ₄	< 1570	0 - 73
Cr ₂ O ₃ + β-CaCr ₂ O ₄	< 1570	73 - 100
CaO + α-CaCr ₂ O ₄	1570 - 1930	0 - 73
Cr ₂ O ₃ + α-CaCr ₂ O ₄	1570 - 2100	73 - 100

A medida que la presión parcial de oxígeno aumenta, el sistema Ca-Cr-O se vuelve más complejo y el cromo hexavalente se presenta a menores temperaturas. El diagrama de fases del CaO-Cr₂O₃ en presencia de aire presentado por Ford^[25-27] se muestra en la figura 19.

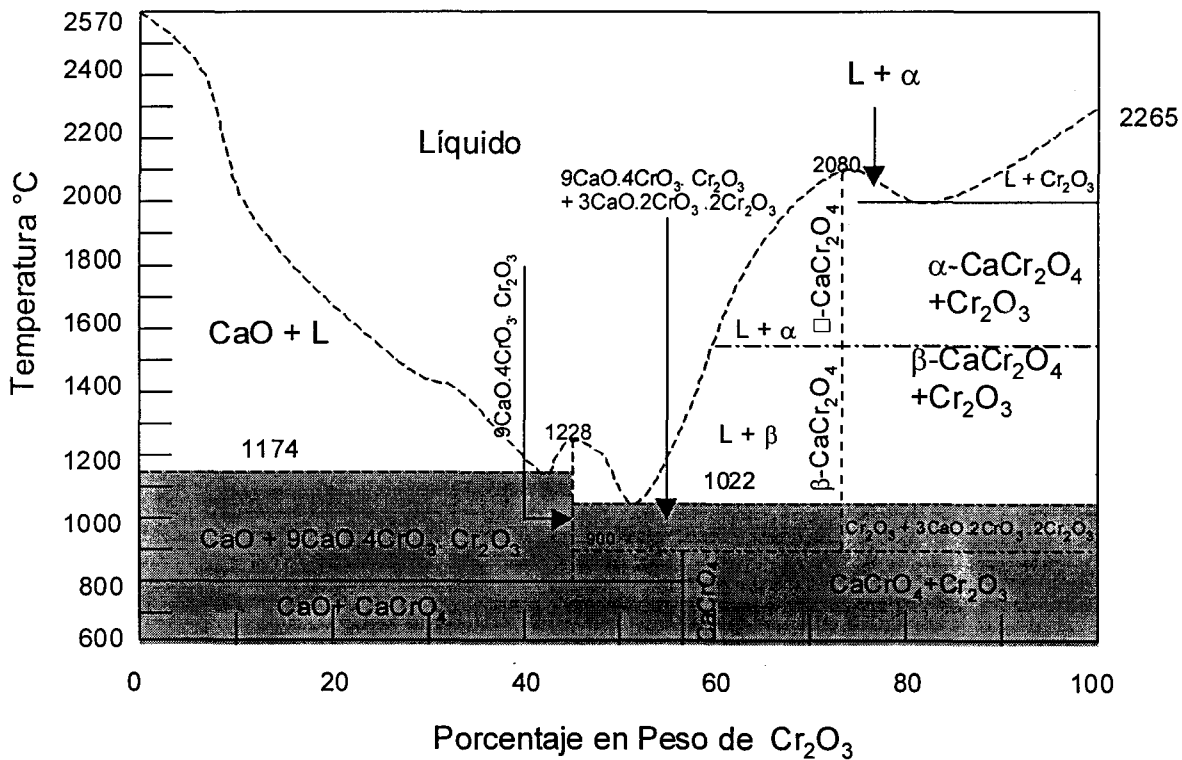


Figura 19. Sistema del CaO-Cr₂O₃ en condiciones de oxidación.

Los compuestos de cromo hexavalente que se encuentran son $9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ y CaCrO_4 en temperaturas por debajo de los $1228\text{ }^\circ\text{C}$. La tabla 30 muestra la región estable de temperatura o el rango molar del cromo hexavalente al total de cromo en esas fases. Mientras que la temperatura disminuye a $800\text{ }^\circ\text{C}$, todos los compuestos de cromo hexavalente son transformados a CaCrO_4 sin importar el porcentaje en peso de Cr_2O_3 . Estas regiones están localizadas en la región sombreada de la figura 19.

Las temperaturas de equilibrio para las reacciones de compuestos conteniendo cromo hexavalente no son consistentes ya que son afectadas por la presión parcial de oxígeno. La mayoría de los sistemas presentados en la literatura coinciden que en aire todos los compuestos que contienen cromo y se encuentran a altas temperaturas, conforme la temperatura disminuye son transformados a CaCrO_4 .

Tres factores importantes pueden ser identificados en los diagramas de fase. Primero que la temperatura juega un papel importante en la formación de Cr^{+6} mostrado en las figuras 19 y 20, el cromo hexavalente se vuelve mas estable a medida que la temperatura disminuye. Segundo, el contenido de CaO esta fuertemente asociado con la formación de compuestos con contenido de Cr^{+6} . Y por último, la presión parcial de oxígeno interviene en la formación de Cr^{+6} ya que este se forma al presentarse altas presiones parciales de oxígeno.

Tabla 30. Fases estables y fracción molar ($\text{Cr}^{+6} / \text{Cr}^a$ total) dadas en un rango de temperaturas.

Cr^{+6} Fases Estables	Rango de Temperaturas ($^\circ\text{C}$)	* $\text{Cr}^{+6} / * \text{Cr}^a$ total
$9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	1228 - 800	0.667
$3\text{CaO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$	1022 - 900	0.333
CaCrO_4	< 900	1

* Cr^{+6} . Cromo hexavalente. * Cr^a . Cromo valencia a.

El sistema presentado en aire por Villiers ^[28] y Raser ^[29] muestra que el $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ y el CaCrO_4 se presentan a bajas temperaturas mientras que no hay evidencia de $3\text{CaO} \cdot 2\text{CrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ como lo muestra la figura 20.

La variedad de diagramas de fase $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ se han encontrado diversas comparaciones bajo condiciones de oxidación, estos muestran tendencias comunes. Muchos de los sistemas de $\text{Ca}-\text{Cr}-\text{O}$ propuestos en la literatura están de acuerdo con la transformación en aire de todos los compuestos de cromo a Cr^{+6} presentándose como el compuesto CaCrO_4 .

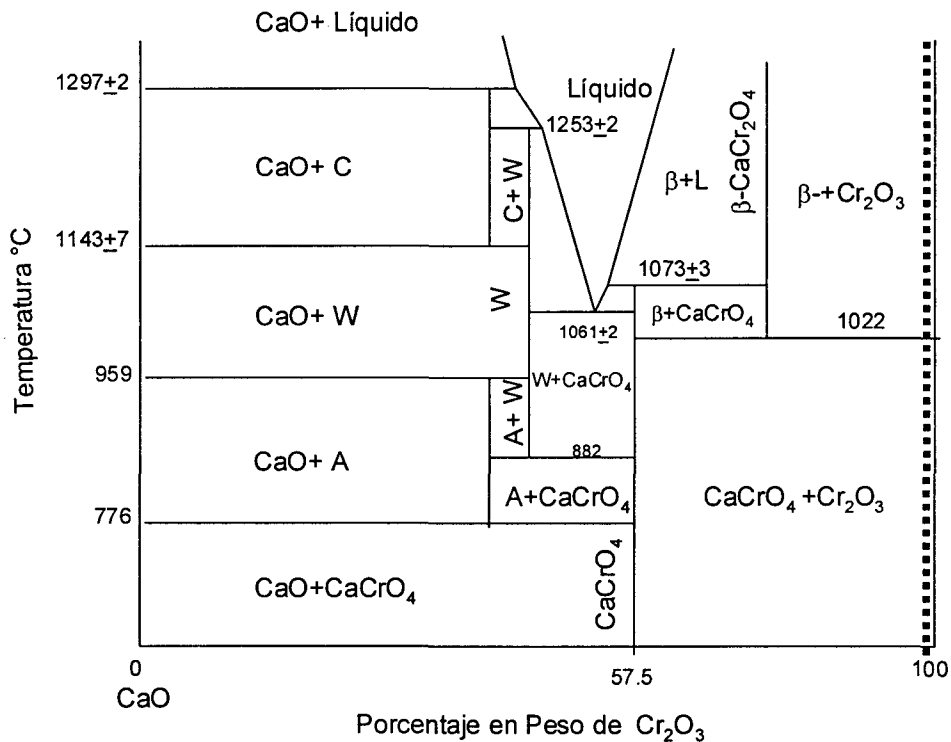


Figura 20. Diagrama de fases $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ revisada por Villiers y Kaiser, donde la línea punteada representa la composición promedio de CaO y Cr_2O_3 en el refractario de cal, magnesita y cromita: donde A es $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$, W es $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ y C es $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$.

5.1.2 Formación de Cr⁺⁶ en refractarios compuestos por magnesita y cromita.

Los refractarios que contienen cal, magnesita y cromita están sujetos a ciclos térmicos y al ataque químico de escorias provenientes de las materias primas. El tiempo de servicio de este tipo de refractarios varía con el proceso y la severidad de las condiciones a las cuales está expuesta. Si estas escorias químicas no son debidamente diseñadas y controladas, substancialmente disuelven a la magnesita del refractario y comienzan a interactuar con la cromita en la interfase entre la escoria y el material del refractario^[30].

Varias pruebas se han hecho para entender la interacción entre las escorias y el refractario para prevenir el ataque químico a estos, donde se ha reportado que la adición de Cr₂O₃ en refractarios con Al₂O₃-SiO₂ incrementa la resistencia a la corrosión causada por estas escorias^[30].

Para refractarios conteniendo cal, magnesita y cromita, se menciona que una alta cantidad de CaO disuelve las fases entre los materiales. Un incremento en MgO reduce el ataque químico de la escoria contra el refractario, pero disminuye la fluidez de la escoria^[30].

Es bien sabido que los hornos industriales experimentan ciclos de enfriado y calentamiento drásticos. Se puede entonces mencionar que la alta cantidad de CaO y bajas temperaturas son las condiciones ideales para la formación del cromo hexavalente^[31-32].

El cromo hexavalente se forma en presencia de cationes con el Cr₂O₃ bajo condiciones de oxidación^[33]. La formación del cromo hexavalente ha sido reconocida en varios refractarios que contienen estos compuestos. Se ha identificado la formación de cromo hexavalente en hornos rotatorios de la industria del cemento^[34] donde este tipo de refractarios es utilizado; mientras que en otros estudios han detectado que los refractarios con contenidos de cal, magnesita y cromita en la industria del cemento, el cromita de calcio se oxida en el aire para

formar cromato de calcio a rangos de temperatura entre 450 y 500 °C^[35], así como también se han encontrado altos niveles de cromo hexavalente en sistemas CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃^[36].

Se han presentado estudios que sugieren que el CaO reacciona con el óxido de cromo para formar cromo hexavalente a bajas temperaturas y en condiciones de oxidación^[37].

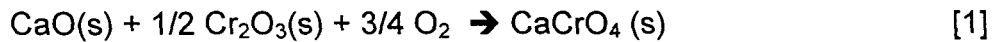
Los óxidos mayores que conforman a este material refractario son MgO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO y SiO₂. Entre estos óxidos, el cromo hexavalente existe en la relación de los sistemas MgO-Cr₂O₃ y CaO-Cr₂O₃.

En el sistema MgO-Cr₂O₃, se ha reportado que la formación de MgCrO₄ se forma a altas presiones parciales de oxígeno desde 2 hasta 3000 atmósferas y a bajas temperaturas (por debajo de los 900°C). Aun así, bajo condiciones atmosféricas (P=0.21 atmósferas) el MgCr₂O₄ es el único compuesto conformado que es estable en el rango de temperaturas. En el sistema CaO-Cr₂O₃, varios compuestos formados con cromo hexavalente son formados bajo temperaturas de 1297°C. Por lo tanto, el CaO es el único óxido presente en el refractario compuesto de cal, magnesita y cromita que puede reaccionar con el Cr₂O₃ para formar cromo hexavalente bajo condiciones de servicio del refractario.

La cantidad de CaO en el refractario varia dependiendo del material y sus condiciones, van desde 0.4 hasta el 2.8 por ciento en peso. El CaO y SiO₂ son usualmente añadidos como enlazantes durante el proceso de fabricación del refractario. Por lo tanto, la formación del cromo hexavalente en el refractario ocurrirá en la región rica en contenido de Cr₂O₃ cuando se presente el sistema de CaO-Cr₂O₃ mostrado en la figura 19.

La formación de cromo hexavalente en refractarios con contenido de cal, magnesita y cromita se debe principalmente a la presencia de CaO en el

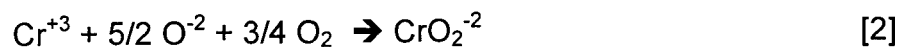
refractario y presiones parciales de oxígeno como se muestra en la ecuación siguiente^[29].



El efecto de la presión parcial de oxígeno no es importante en este caso ya que el refractario de magnesita y cromita es comúnmente producido y usado bajo presiones atmosféricas.

La temperatura juega un papel muy importante en la formación de Cr^{+6} en los refractarios. De la figura 19, los compuestos que contienen cromo hexavalente únicamente son estables a temperaturas por debajo de 1022°C . Entonces, mientras la temperatura varía, el contenido de cromo hexavalente en el refractario de cal, magnesita y cromita se espera que cambie.

Los efectos de la presión parcial de oxígeno y su alcalinidad en la formación del cromo hexavalente pueden también ser observadas en las reacciones iónicas de oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente. La formación de cromo hexavalente es favorecida al incrementar la presión de oxígeno (O^2) y su alcalinidad (O^{-2}) como se muestra en la ecuación 2.



La alcalinidad esta definida como la relación entre CaO y SiO_2 en los refractarios de cal, magnesita y cromita que representa la cantidad de CaO no combinada que esta dispuesta a reaccionar con el Cr_2O_3 para formar Cr^{+6} [38-39].

Las características microestructurales de los refractarios compuestos de magnesita y cromita también puede afectar a la formación de cromo hexavalente ya que su generación consiste en varios óxidos. Las distribuciones y las características de las fases de los óxidos presentes, pueden ser correlacionadas

con la formación del cromo hexavalente^[40]. La microestructura y el tamaño de partícula de la cromita afecta la formación del cromo hexavalente en el refractario^[30].

El estado de oxidación del cromo depende de las presiones de oxígeno y la temperatura. Como se ha demostrado en las ecuaciones 1 y 2 que las presiones de oxígeno afectan la formación de cromo hexavalente. Los estados de oxidación del cromo han sido reportados en sistemas que contienen óxido de cromo bajo diferentes temperaturas y presiones de oxígeno. Estos resultados se presentan en la tabla 31, bajo presiones de oxígeno bajas ($P_{O_2} = 1.7 \times 10^{-7}$ atmósferas), el Cr^{+2} y Cr^{+3} están en estado estable de oxidación al mismo tiempo se logra demostrar que la relación de Cr^{+2} y Cr^{+3} se aumenta a medida que aumenta la presión de oxígeno^[41].

El efecto de la presión de oxígeno en la formación del cromo hexavalente es importante por que la presión varia dependiendo de diferentes procesos. Por ejemplo en la industria del acero, la presión de oxígeno en la capa de escoria varia de 10^{-6} a 10^{-8} atmósferas y a temperaturas en el rango de $1550^{\circ}C$ a $1650^{\circ}C$ ^[42]. Si el cromo hexavalente es reducido a una valencia menor bajo estas condiciones, la formación de óxido conteniendo cromo hexavalente puede convertirse a un óxido no peligroso.

Tabla 31. Estados de oxidación del cromo.

Inves.	Sistema Estudiado	Temp. ($^{\circ}C$)	$P^{\circ}O_2$ (atm)	Edo. Oxi. Cr
Toker	Cr - O	1500 - 1825	$1.3 \times 10^{-9} - 6.6 \times 10^{-14}$	Cr^{3+} / Cr^{2+}
Okabe	CaO - SiO ₂ - CaF ₃ - Cr ₂ O ₃	1350	$6.0 \times 10^{-11} - 6.0 \times 10^{-13}$	Cr^{3+} / Cr^{2+}
Morita	MgO - SiO ₂ - Cr ₂ O ₃	1600	$6.0 \times 10^{-13} - 1.7 \times 10^{-7}$	Cr^{3+} / Cr^{2+}

5.2 Investigaciones realizadas en refractarios básicos.

Los materiales refractarios conteniendo cal, magnesita y cromita pueden ser clasificados de acuerdo a su proceso de fabricación como quemados, enlazados directamente, reenlazados y fusionados.

Los primeros son quemados a temperaturas suficientemente altas para desarrollar un enlace cerámico entre el componente mayor del refractario. Con esto se logra una cantidad limitada de enlaces directos entre el MgO y la cromita. Los refractarios con enlaces directos, son quemados a temperaturas aún mayores, para que los enlaces directos sean estables entre cada partícula de MgO-MgO, entre partículas de MgO y Cr₂O₃ y entre partículas de Cr₂O₃-Cr₂O₃.

El rango de composición comercial de los refractarios compuestos por magnesita y cromita se muestran en la tabla 32.

5.2.1 Variables consideradas en distintas investigaciones.

Se deben de entender las variables consideradas en las investigaciones, estas son la alcalinidad, temperatura y el tamaño de partícula, juegan un papel importante en la formación de cromo hexavalente en el refractario con contenido de magnesita y cromita.

Tabla 32. Rango de composición comercial de refractarios compuestos de magnesita y cromita.

Compuesto	% Peso
MgO	46 – 66
Cr ₂ O ₃	17 – 26
Fe ₂ O ₃	7 – 13
Al ₂ O ₃	5 – 13
CaO	0.4 – 1.0
SiO ₂	0.4 – 2.9

Al incrementar la alcalinidad del refractario y la presión parcial de oxígeno se espera un incremento en la formación de cromo hexavalente. El efecto de la presión parcial de oxígeno no es importante porque el refractario es comúnmente utilizado bajo presiones de oxígeno controladas (presión atmosférica) como se muestra en la siguiente ecuación.



La temperatura juega un papel importante en la formación de cromo hexavalente. Es importante mencionar que de los diagramas de fase de CaO-Cr₂O₃, los compuestos que contienen el cromo hexavalente son estables a temperaturas por debajo de 1022°C (figura 19). Es importante notar que el diagrama de fases Cr₂O₃ y CaO es incompleto y presenta muchas ambigüedades. Aun así, no es posible decir con certeza que las fases conteniendo el cromo hexavalente son formadas a la temperatura mencionada, pero si que las fases conteniendo cromo hexavalente pueden ser identificadas por debajo de los 1022 °C.

Con respecto al tamaño de partícula en la formación de cromo hexavalente no se han hecho estudios previos, pero se puede intuir que se espera que a menor tamaño de partícula de la cromita aumente el área superficial de contacto para que la ecuación tres tome lugar, incrementando con esto la formación de cromo hexavalente.

También se analizaron los contenidos iniciales de cromo hexavalente en algunos de los refractarios comerciales. Estos resultados fueron utilizados como base para estudios posteriores. Para determinar los efectos en temperatura y la alcalinidad, los refractarios con enlaces directos y con distintas alcalinidades fueron tratados térmicamente a distintas temperaturas bajo condiciones controladas y fueron analizados en su contenido de cromo hexavalente y las fases de óxidos presentes^[43].

5.2.2 Contenido Inicial de Cr⁺⁶ en el refractario.

Los contenidos iniciales de cromo hexavalente en los refractarios de magnesita cromita varían dependiendo del refractario y del fabricante como se muestra en la tabla 32^[40]. A pesar de esto, el contenido inicial de Cr⁺⁶ para todos los refractarios no usados fueron menores a 5 ppm. esto quiere decir que no se sobrepaso con los valores de la norma.

La conclusión obtenida es que los niveles iniciales de cromo hexavalente encontrados en los refractarios dependen de la forma en que fueron fabricados.

La relación entre los procesos de manufactura y el contenido inicial de cromo hexavalente es difícil de determinar ya que las variables, tales como los ciclos de calentamiento y enfriamiento (temperaturas), tiempos y materias primas utilizadas en la producción de estos refractarios son distintos.

Tabla 33. Rango de Cr⁺⁶ inicial encontrado en varios tipos de refractarios compuestos de magnesita y cromita de cuatro diferentes fabricantes (tamaño de partícula 0.075mm)^[40].

Fabricante	Proceso de Fabricación	Cr ⁺⁶ ppm
A	Directamente enlazados	0.6 - 2.5
	Reenlazados-Fusionados	1.5 - 2.6
B	Quemado	1.4 - 2.5
	Reenlazados-Fusionados	2.0 - 2.7
C	Quemado	1.7 - 2.4
	Directamente enlazados	0.5 - 2.0
	Reenlazados-Fusionados	1.5 - 2.5
D	Directamente enlazados	0.6 - 1.6
	Reenlazados-Fusionados	1.2 - 1.7

5.2.3 Efectos de la temperatura.

Las experiencias que se tienen con el material refractario de magnesita y cromita durante los ciclos de temperatura varían dependiendo de su fabricación y uso. El origen del Cr^{+6} en el refractario desde su producción y condiciones de uso dependen principalmente de la reacción entre el CaO y Cr_2O_3 como se muestra en la siguiente ecuación química.



En el refractario sin usar no se logra encontrar ningún otro compuesto que logre reaccionar con el Cr_2O_3 para formar cromo hexavalente bajo ciertas condiciones. Por lo tanto, el diagrama de fase de $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ puede ser utilizado como una guía para el estudio de la formación del cromo hexavalente.

El diagrama de fases de la relación $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ (figura 19) muestra la formación de Cr^{+6} . El cromo hexavalente existe en tres fases: $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$, y CaCrO_4 . Para los refractarios con bajo contenido de CaO la única fase conteniendo Cr^{+6} es CaCrO_4 por debajo de temperaturas de 1022°C . Una composición típica normalizada considerando únicamente CaO y Cr_2O_3 en refractarios se muestra en la línea vertical punteada de la figura 21.

La producción y operación de temperaturas para refractarios compuestos de magnesita y cromita son importantes en la formación de Cr^{+6} , como puede ser deducido del diagrama de fase $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. El contenido de cromo hexavalente en los refractarios exhibe poca variación en equilibrio bajo rangos de temperatura de 1500 a 1300°C .

De acuerdo al diagrama de fase, el cromo hexavalente es estable únicamente por abajo de los 1022°C . El cromo trivalente es estable en su estado de oxidación por arriba de los 1022°C . Los niveles de cromo residual hexavalente observados en el

refractario expuesto por arriba de los 1022°C pueden formar β - CaCr_2O_4 y luego CaCrO_4 durante el enfriamiento (figura 21).

Este resultado explica porque el cromo hexavalente es encontrado en refractarios compuestos de cal, magnesita y cromita antes de ser utilizados. Es de esperarse que a periodos largos de enfriado se producirán mayores cantidades de cromo hexavalente.

Un incremento en el contenido de Cr^{+6} en el material refractario fue observado a temperaturas en rangos de 1200°C a 700°C. Una disminución fue observada de los 700 a los 500°C. Esto es posiblemente debido a un bajo grado de formación del Cr^{+6} por las bajas temperaturas limitando cinéticamente las reacciones entre el CaO y el Cr_2O_3 .^[40]

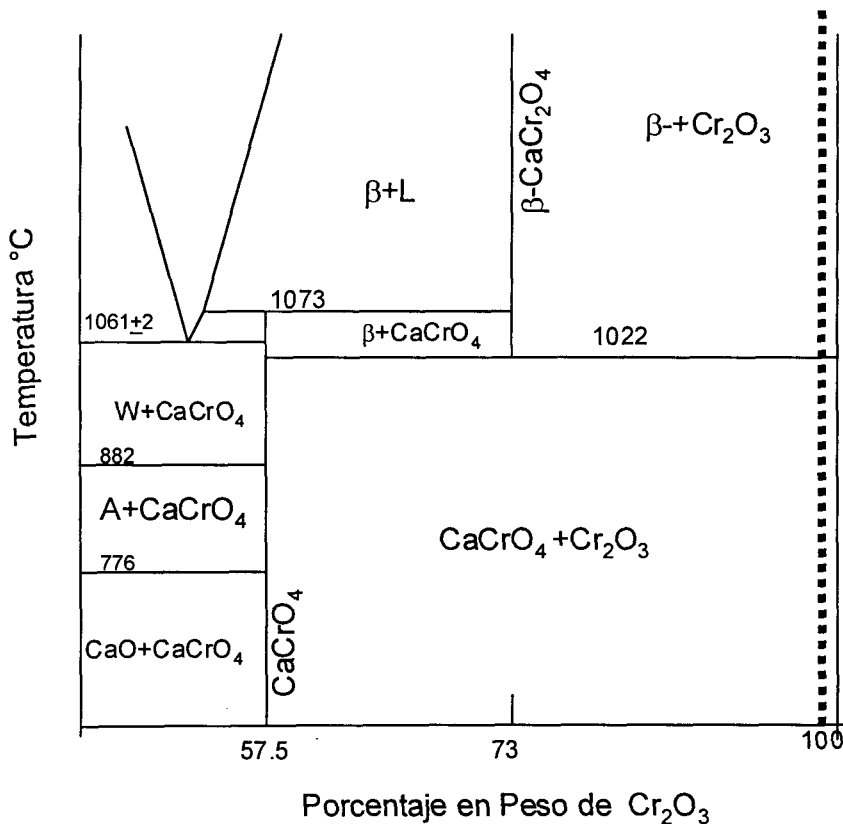


Figura 21. Sección parcial del diagrama de fases $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, donde la línea punteada representa la composición promedio de CaO y Cr_2O_3 en refractarios compuestos de magnesita y cromita: donde A es $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$ y W es $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.

Por otro lado, se encontraron menores niveles de cromo en la cara caliente del refractario ya que raramente sufre cambios de temperatura de enfriamiento drásticos a menos de 1000°C durante el tiempo de servicio. Aun así, la cara fría del refractario obtuvo mucho mayor cantidad de cromo hexavalente por su temperatura por debajo de los 1000°C^[42].

5.2.4 Efecto de la alcalinidad.

Para entender mejor el proceso de formación se analizó una investigación realizada por Y. Lee ^[42] donde seleccionó dos tipos distintos de refractarios con componentes mayores de magnesia y cromita (tabla 34).

Tabla 34. Composición química de refractarios compuestos de magnesita y cromita usados para determinar los efectos de la temperatura en la formación de Cr⁺⁶.

Compuestos	Fabricante A	Fabricante C
MgO	62.40 %	56.48 %
Cr ₂ O ₃	17.80 %	21.07 %
Fe ₂ O ₃	10.90 %	12.94 %
Al ₂ O ₃	7.30 %	6.66 %
CaO	0.57 %	0.47 %
SiO ₂	0.98 %	0.38 %
CaO/ SiO ₂	0.58	1.24
Cr ⁺⁶ ppm	3.2	13.7

Estos únicamente presentaban gran diferencia en su alcalinidad, sometiéndolos a las mismas temperaturas por el mismo tiempo dando como resultado una mayor generación de cromo hexavalente en el refractario con mayor contenido de alcalinidad como se muestra en la figura 22.

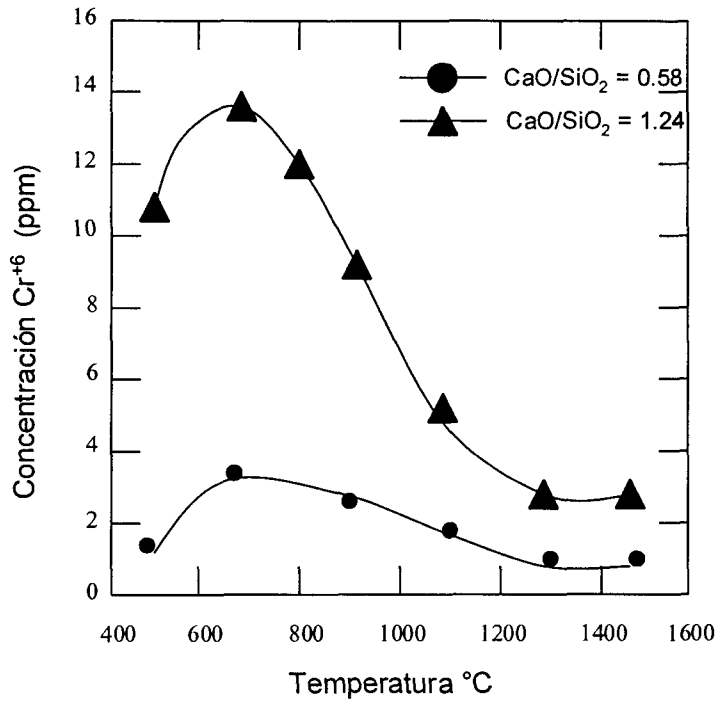


Figura 22. Efecto de la temperatura y la alcalinidad en la formación de Cr⁺⁶ contenida en refractarios compuestos de magnesita y cromita a una atmósfera de presión.

La alcalinidad de un refractario también afecta a la formación de cromo hexavalente. La alcalinidad está definida como el rango de CaO con SiO₂ en el refractario (CaO/SiO₂). Esta indica la cantidad no combinada de CaO que está presente para reaccionar con el Cr₂O₃. Como es de esperarse, a mayor cantidad de alcalinidad, mayor cantidad de Cr⁺⁶ en el refractario a diferentes temperaturas (figura 22), donde se demuestra el efecto de la alcalinidad en la formación de cromo hexavalente a 700°C utilizando refractarios de diferentes fabricantes^[28].

Al incrementar la alcalinidad se incrementa el contenido de Cr⁺⁶ en el refractario a 700 grados centígrados (figura 22). Es importante apuntar que a las mismas temperaturas, el refractario de magnesita y cromita de proveedor C tiene una mayor cantidad de cromo hexavalente que el proveedor A.

Esto ayudo a identificar otro factor que afecta a la formación de Cr^{+6} , tales como la microestructura y el tamaño de partículas de los óxidos que lo conforman. Si la alcalinidad se mantiene baja, la formación de Cr^{+6} puede ser controlada a niveles por debajo de lo permisible.

Estos resultados demuestran que la alcalinidad necesaria para lograr la norma varían dependiendo del material refractario ofrecido por los proveedores.

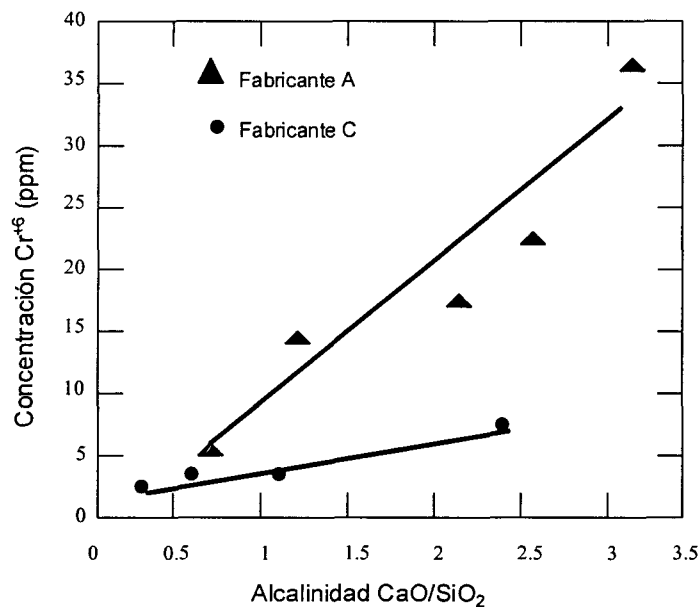


Figura 23. Efecto de la alcalinidad en la formación de Cr^{+6} en refractarios compuestos de magnesita y cromita a 700°C .

5.2.5 Efecto del tamaño de partícula.

El tamaño de partícula de la cromita es también importante en la formación de Cr^{+6} por que el cromo hexavalente se forma entre la interfase de la cromita y el silicato de calcio. El cromo hexavalente en los refractarios compuestos de magnesita y cromita existe únicamente en forma de CaCrO_4 . Por lo tanto se espera que se presenten mayores niveles de Cr^{+6} en los refractarios que tienen tamaños de partículas menores tanto de cromita como de granos fusionados ya que a menor

tamaño de grano se cuenta con un área de contacto mayor entre la cromita y el silicato de calcio.

En algunos experimentos presentados por Y. Lee y C. Nassaralla^[40] para determinar el efecto del tamaño de partículas en la formación de Cr^{+6} , se encontró que los niveles de Cr^{+6} se incrementaban cuando se disminuía el tamaño de la cromita; mientras que el contenido de Cr^{+6} aumentaba ligeramente cuando se disminuía el tamaño de partículas fundidas.

Entonces es comprensible que a mayor área superficial de contacto por unidad de volumen de la fase de cromita en contacto con la fase de silicato de calcio, se genera una mayor cantidad de Cr^{+6} durante el equilibrio en el quemado de materias primas en la producción del refractario con compuestos de mangesita y cromita^[40].

Como se esperaba los niveles de Cr^{+6} aumentan al incrementar el perímetro total de las partículas de cromita. Estos resultados demuestran que el Cr^{+6} se forma en la interfase entre las fases de la cromita y el silicato de calcio, y que el menor tamaño de partícula de la cromita es el responsable por el aumento en los niveles de Cr^{+6} en el refractario de mangesita y cromita.

Por lo tanto, para disminuir los niveles de Cr^{+6} en los refractarios, las partículas finas de cromita deben de evitarse durante la fabricación del refractario.

También se encuentra otra fuente de formación de cromo hexavalente, que son los granos fusionados. Su tamaño tiene un promedio de 0.020mm. El nivel de Cr^{+6} es afectado ligeramente por el cambio de partículas fusionadas, como se muestra en la figura 24. El tipo de refractario analizado tiene un 30% en peso de partículas fusionadas. La mangesita se encuentra casi toda en contacto con la fase de silicato de calcio cuando se usan partículas fusionadas.

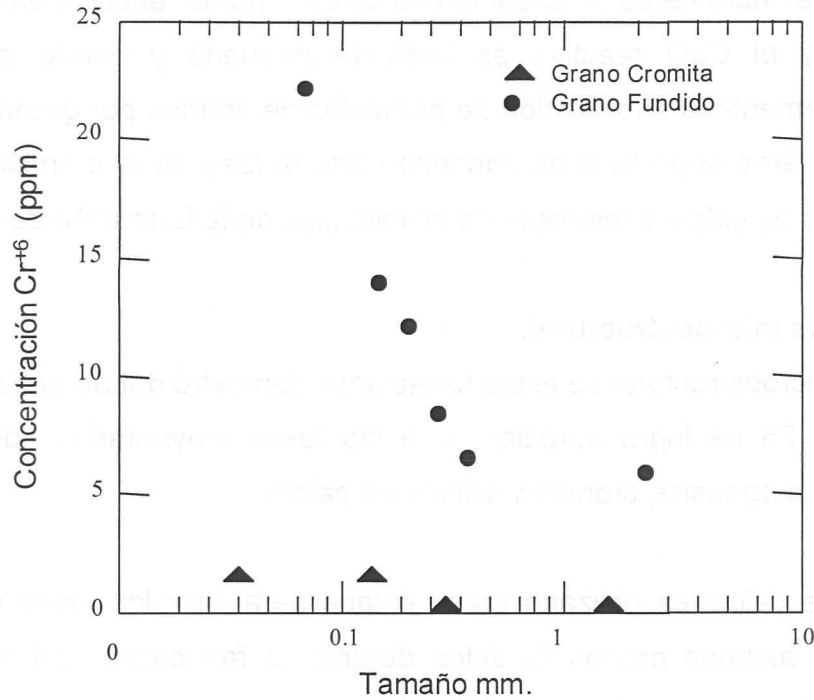


Figura 24. Efecto del tamaño de partícula de la cromita en la formación de Cr^{+6} .

C. Nassaralla^[40] también presenta un estudio para medir el perímetro total de partículas de cromita por unidad de área total del material refractario. El resultado obtenido en el análisis se muestra en la tabla 35.

Tabla 35. Relación entre el perímetro de partículas de cromita y el contenido de Cr^{+6} .

Fabricante	Perímetro total de partículas cromita / unidad de área	Cr^{+6} ppm a 700 °C
A	0.0033	3.3
B	0.0050	13.7

La tabla 35 muestra que el área superficial de las partículas de cromita del fabricante B es 1.5 veces mayor que las del fabricante A, demostrado así el por que de la generación de mayores niveles de cromo hexavalente.

Por lo tanto, el incremento en el contenido de Cr^{+6} por la reacción entre los granos fusionados y el CaO reactivo es bastante pequeño y puede ser ignorado. Consecuentemente la substitución de partículas de cromita por granos fusionados disminuye el área superficial de contacto entre la fase de la cromita en contacto con el silicato de calcio y resulta en la disminución de la formación de Cr^{+6} .

5.2.6 Análisis microestructural.

El análisis microestructural de estos refractarios demostró donde se forma el Cr^{+6} . En la figura 25 se logra apreciar que las fases mayoritarias del refractario consisten en magnesita, cromita y silicato de calcio.

El silicato de calcio es utilizado como enlace para ligar las fases de cromita y magnesia y algunos granos fundidos durante la fabricación del refractario. El silicato de calcio es encontrado en fase continua alrededor de los granos^[28].

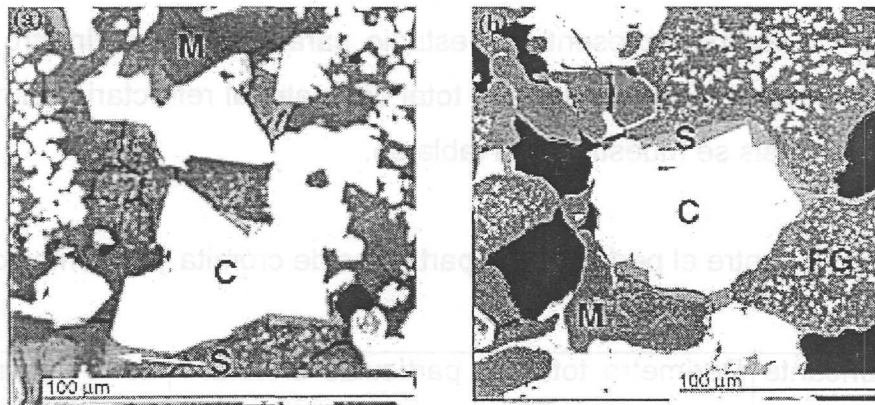


Figura 25. Imágenes electrónicas de refractarios compuestos de magnesita y cromita. Fabricante C donde las fases presentes son magnesita (M), cromita (C) y silicato (S). Fabricante A donde las fases presentes son M magnesita, C es cromita, FG partículas fusionadas y S es silicato

Los rayos X han logrado mostrar la composición de las redes de enlace de calcio y sílice como se muestran en la figura 26. Esto demuestra claramente que la fase de silicato de calcio existe como una fase continua entre la magnesita y la cromita.

La formación de Cr^{+6} es principalmente por la reacción entre el CaO y la cromita en el refractario y toma lugar en la interfase entre la cromita y el silicato de calcio.

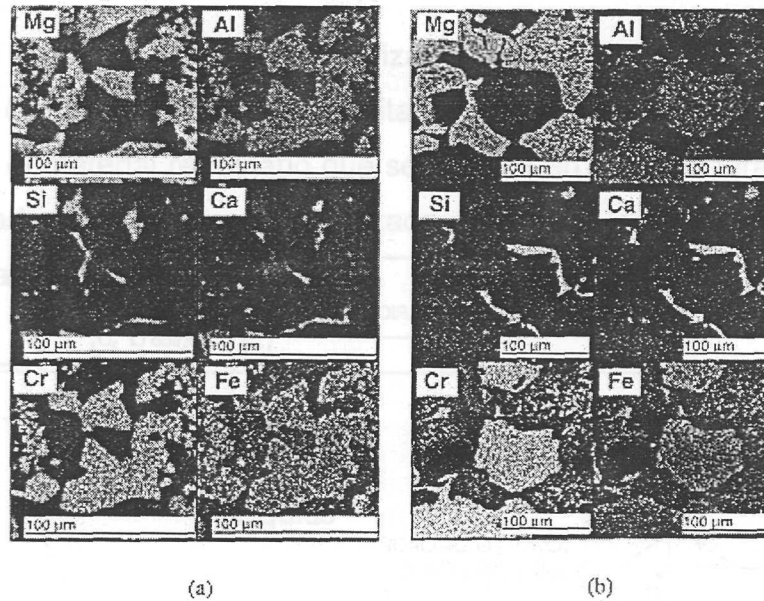


Figura 26. Mapa rayos X composicional del fabricante C y el Fabricante A, respectivamente.

5.3 Planteamiento de árbol causa - efecto para la generación de Cr^{+6} en refractarios básicos.

La elaboración de un árbol causa - efecto ayuda a visualizar y analizar los distintos mecanismos de generación del residuo. En este caso las condiciones de operación y de diseño del refractario son algunas causas, tales como el contenido de CaO, la alcalinidad del material, la temperatura de operación a la que se encuentra, sus características microestructurales, la conformación química de la escoria y la posible contaminación de las materias primas en la fabricación del refractario.

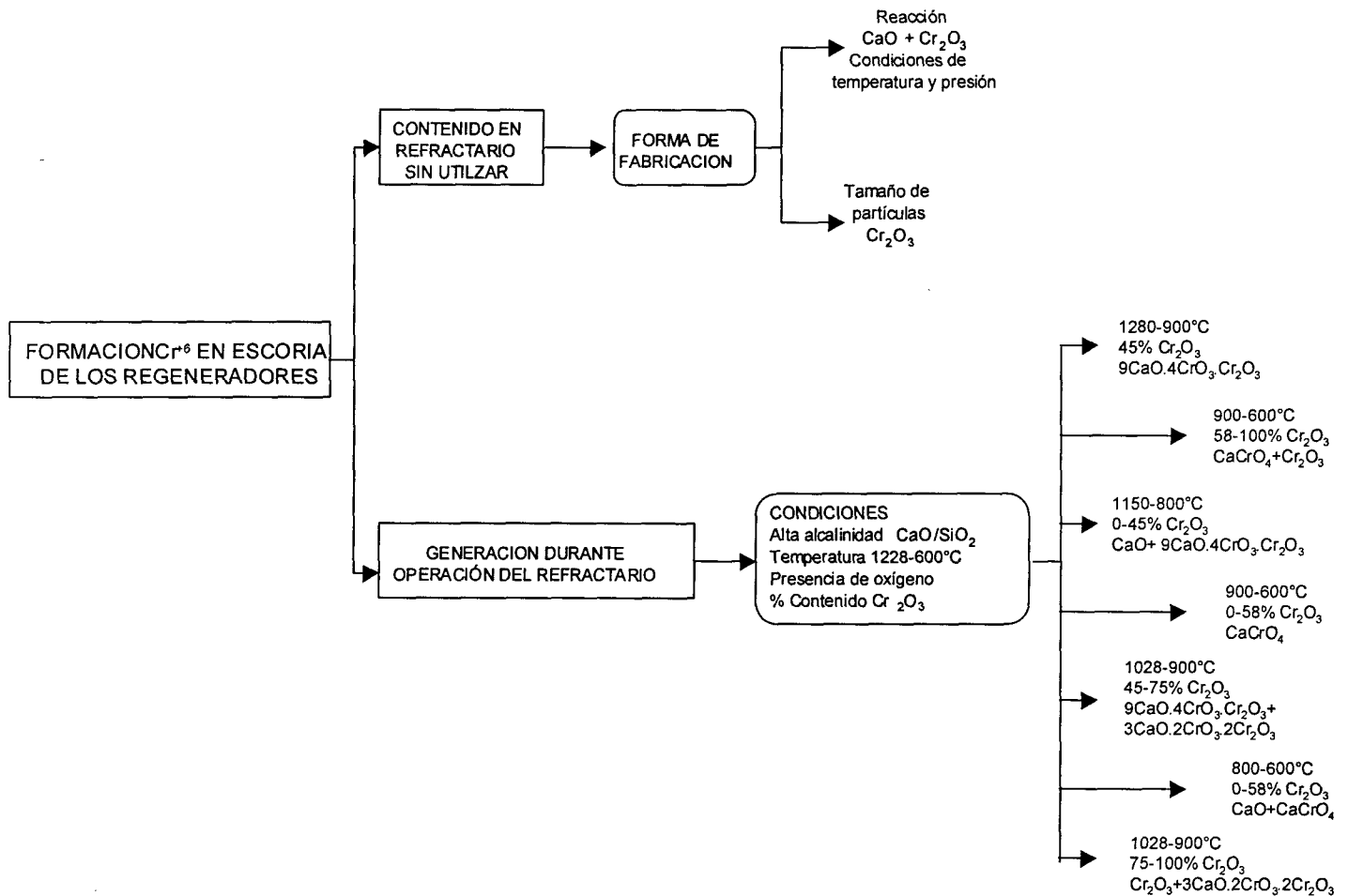


Figura 27. Arbol de causa - efecto en la formación de cromo hexavalente.

5.3.1 Planteamiento del principal mecanismo.

Los principales mecanismos de generación bajo condiciones de operación son el porcentaje en peso de la cromita, la alcalinidad que equivale a la cantidad de óxido de calcio que el material refractario contenga y las temperaturas de operación a las cuales esta siendo sometido el material refractario dentro de los intercambiadores de calor del horno, como también no podemos dejar a un lado las características microestructurales del material.

Apoyados en la figura 28 podemos localizar e identificar en la zona rayada entre el 0 y el 10 por ciento en peso de la cromita las condiciones de operación en la que se encuentra el material refractario que se localiza en los regeneradores 3 y 4 del horno analizado, quedando esta localizada dentro de la zona de generación de cromo hexavalente (zona sombreada).

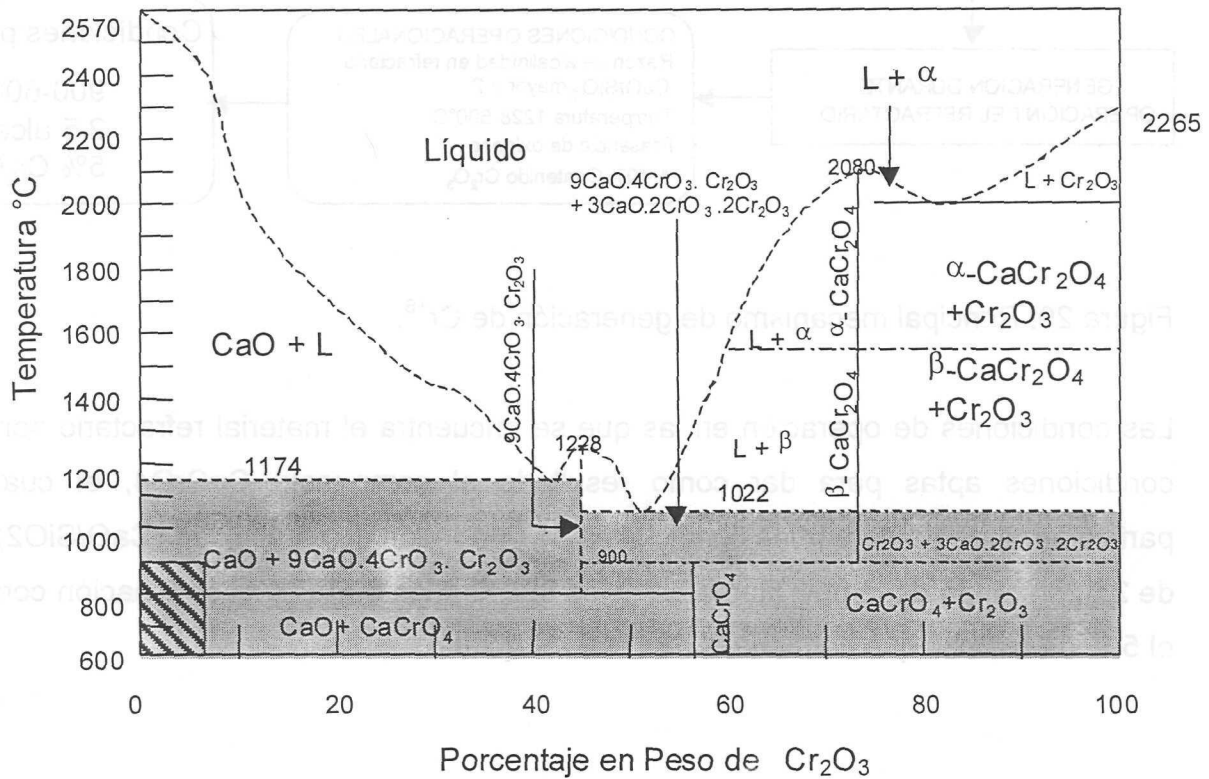


Figura 28. Identificación de la zona de operación del material refractario y generación del Cr^{+6} .

Recordando nuestros perfiles de temperatura de operación de los regeneradores mostrados en la tabla 18 y al mismo tiempo mencionando que por debajo de los 900 grados centígrados se presenta un 100 por ciento de cromo hexavalente en forma del compuesto $CaCrO_4$ (ver tabla 30) se puede realizar un árbol de causa – efecto donde se muestre el mecanismo principal de generación tomando en cuenta el por ciento en peso de cromita y las temperaturas de operación. Este

árbol donde se muestra el mecanismo principal de generación de cromo hexavalente se muestra en la figura 29.

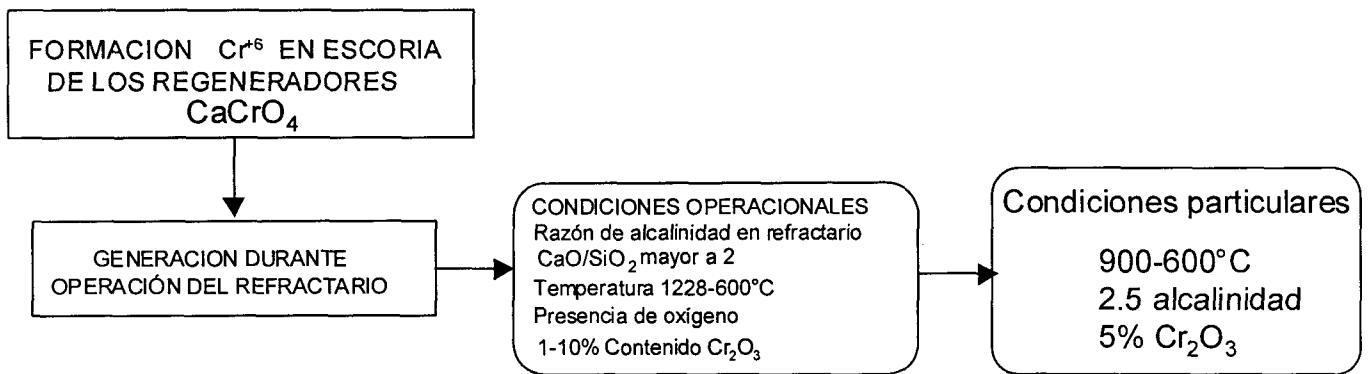


Figura 29. Principal mecanismo de generación de Cr⁺⁶.

Las condiciones de operación en las que se encuentra el material refractario son condiciones aptas para dar como resultado el compuesto CaCrO₄, el cual particularmente se da por las condiciones de una razón de alcalinidad (CaO/SiO₂) de 2.5, un rango de temperaturas entre los 900°C y los 600°C en combinación con el 5 % de cromita que contiene el material refractario.

6. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE CAMBIO.

El planteamiento de alternativas se realiza de acuerdo a cada uno de los mecanismos de origen identificados y dependiendo del alcance e importancia que cada uno de estos tenga. Estas posibles alternativas de cambio pueden elaborarse desde rediseñar el proceso al cual esta sujeto hasta cambios en el diseño u operación de la actividad realizada.

Para la solución de la problemática presentada se debe de determinar las alternativas para minimizar el residuo con mayor jerarquía generado en el proceso de fundición del vidrio. El residuo con mayor importancia en el estudio fue el que comprende las escorias de los regeneradores impregnadas con cromo hexavalente.

Para minimizar la cantidad de desecho impregnado con cromo hexavalente, es importante el investigar los factores principales que afectan la formación del Cr^{+6} en el refractario. La composición del refractario, su alcalinidad, el tamaño de partícula y la temperatura son algunos parámetros a considerar. La microestructura de los refractarios es favorable para identificar los escenarios donde puede presentarse la generación de Cr^{+6} .

Se ha mencionado que los principales factores de formación de cromo hexavalente son la cantidad de óxido de calcio (CaO), el cual interactúa directamente con la cromita al disolver las distintas fases y liberando Cr^{+6} ; la alcalinidad del material (CaO/SiO_2) ya que esta relación dicta que a mayor alcalinidad mayor cantidad de CaO , por lo que se generara una mayor concentración de Cr^{+6} ; y por último la temperatura ya que el perfil de temperaturas en que esta trabajando es una condición idónea para la generación de Cr^{+6} . Realmente se presentan otras causas hasta cierto punto fuera del alcance del consumidor, como son las características microestructurales, el tamaño de

partícula de la cromita y el posible contenido inicial de Cr^{+6} en el material sin utilizar.

Los principales mecanismos de origen se presentan a continuación , mencionando las posibles alternativas de solución que pueden realizarse.

COMPOSICION DE LADRILLO.

Diseño

Contenido
de Cr_2O_3

→ La cromita esta compuesto por la forma elemental de cromo trivalente pero al estar bajo ciertas condiciones de trabajo es el único causante directo de la generación de cromo hexavalente, por lo que el material refractario debe de carecer de Cr_2O_3 , evitando con esto la generación de un residuo sólido peligroso.

Rediseño

Alcalinidad
 CaO/SiO_2

→ La función del CaO es de enlazante entre los diferentes óxidos que conforman al material refractario. Este óxido a condiciones de operación disuelve las distintas fases de los compuestos reaccionando con estos y teniendo interacción directa con el Cr_2O_3 ocasionando la generación de cromo hexavalente de acuerdo al diagrama de fases presentado (ver figura 19).

La relación CaO/SiO_2 es un mecanismo de generación de cromo hexavalente en el material refractario. A mayor alcalinidad mayor contenido de CaO , por lo tanto se presenta una mayor concentración de cromo hexavalente generado. Una alternativa es contar con materiales refractarios con baja alcalinidad disminuyendo con esto una condición para la generación de cromo hexavalente. Una alternativa más es

encontrar otro tipo de enlazante que no disuelva las fases entre estos óxidos.

TEMPERATURAS DE OPERACIÓN.

Operación

Temperaturas Bajas → Los compuestos de cromo hexavalente son estables a temperaturas por debajo de 1022°C. El compuesto que contiene cromo hexavalente a temperaturas entre los 700°C y 900°C es el CaCrO_4 .

La posible alternativa sería la de elevar las temperaturas de operación en los regeneradores ya sea por ayuda del mismo calor que estos generan o aprovechando un sistema eléctrico que pueda ayudar a este fin en las secciones correspondientes. En esta sección del horno es bastante difícil el cambiar las condiciones de operación, ya que al aumentar la temperatura se requiere de la energía necesaria lo cual podría elevar los costos de operación del horno, aparte de que el material refractario está diseñado para soportar un límite de temperaturas de operación.

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES.

Diseño

Tamaño de Partícula de Cr_2O_3 → El tamaño de partícula del Cr_2O_3 es importante. A mayor tamaño de partícula de este óxido, se tiene una menor área de contacto entre las distintas especies por lo que se espera que la interacción entre el CaO y el Cr_2O_3 sea menor y genere una concentración menor de cromo hexavalente.

La propuesta de cambio la de tener un contacto directo con el proveedor para ver las posibles alternativas de cambio en las materias primas utilizadas para la fabricación del refractario.

Las nuevas formulaciones para materiales refractarios deben de considerar su mejora en las propiedades tales como su composición química, su densidad, porosidad, fortaleza, estabilidad, resistencia al choque térmico, conductividad, deformación al astillado, etc.

Las distintas causas de origen han sido expuestas, por lo tanto debemos de plantear las distintas tareas que pueden realizarse a corto, mediano y largo plazo. Se deben de definir e identificar las zonas generadoras del cromo hexavalente. Esto ayuda a tener suficiente información para la localización de dichas zonas. Al contar con esta información es recomendable la identificación de las zonas que presentan el problema de generación de cromo hexavalente.

Recordemos que los regeneradores 3 y 4 son compuestos por dos tipos de materiales refractarios los cuales están localizados en la parte media superior (silica) y la parte media inferior (básico). El perfil de temperaturas de los regeneradores nos ayuda a identificar la zona principal donde esta generando el cromo hexavalente; las temperaturas varían de 976°C a 582°C.

Los posibles cambios que pueden realizarse a corto plazo son los siguientes. Se sabe que la temperatura es una condición fundamental para la generación del cromo hexavalente. Si los quemadores se encuentran en operación cada 20 minutos de cada lado, se podría aumentar este tiempo de operación esperando con esto que la temperatura aumente y con esto que nuestro perfil de

temperaturas se incrementa ocasionando tener una zona menor y mejor delimitada donde se genere el cromo hexavalente.

A mediano plazo podemos mencionar que una alternativa sería la de identificar las distintas zonas donde se dan las condiciones e ir reemplazando el material en ellas, disminuyendo con esto la cantidad de escoria impregnada.

Y como alternativa de solución a largo plazo se recomienda proveer en la totalidad de la sección media baja el regenerador un material que se adecue a la carga de trabajo y operación a la cual esta sometida pero al mismo tiempo que tenga las características deseadas para evitar la generación de cromo hexavalente evitando con esto la generación de residuo sólidos peligrosos.

Actualmente en el mercado se encuentran gran cantidad de materiales refractarios, los cuales varían en su composición y de condiciones de trabajo que pueden soportar. Algunas de las alternativas en los materiales refractarios son las siguientes.

REFRACTARIO	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	PROPIEDADES
ACTUAL	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	Alcalinidad 2.5
RADEX EGT	81	5	2	8	2.5	1	Densidad 3.00 g/cm ³
							Porosidad 19
							Fortaleza >30 N/mm ²

PROVEEDOR

Veitscher-Radex.

REFRACTARIO	MgO % peso	Cr ₂ O ₃ % peso	Al ₂ O ₃ % peso	Fe ₂ O ₃ % peso	CaO % peso	SiO ₂ % peso	PROPIEDADES
MATERIALES SIN CROMO							
ANKER-DG01 Material denso y resistente a la corrosión. Usados en parte alta y media del regenerador.	97	-	0.2	0.5	1.8	0.5	Alcalinidad 3.6 Densidad 3.10 g/cm ³ Porosidad 13+2 Fortaleza >50 N/mm ²
ANKER DG-3 Fabricado con magnesita de alta calidad, bajo en alcalinidad. Usados en parte media y baja del regenerador.	95		0.1	0.2	1.6	3.2	Alcalinidad 0.5 Densidad 2.96 g/cm ³ Porosidad 16+2 Fortaleza >40 N/mm ²
ANKRIT-ZG 20 Magnesita de alta calidad combinada con zirconia, alta resistencia a la alcalinidad de sulfatos. Usados en parte baja del regenerador.	75	ZrO ₂ 14	0.3	0.3	1.3	9	Alcalinidad 0.14 Densidad 3.08 g/cm ³ Porosidad 15+2 Fortaleza >50 N/mm ²

Capítulo 6. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE CAMBIO.

ANKRIT-RG 70 Ladrillo Spinel. Manufacturado con spinel(aluminio) pre-accionado, resistencia a sulfatos. Usados en parte baja del regenerador.	31		67	0.5	0.7	0.2	Alcalinidad 3.5 Densidad 2.93 g/cm ³ Porosidad 16+2 Fortaleza >40 N/mm ²
MATERIALES CON CROMO							
ANKROMIT DG-4 Fabricado de cromita, alta a la resistencia de sulfatos,	24	33	22	16	0.5	4	Alcalinidad 0.125 Densidad 3.20 g/cm ³ Porosidad 20+2 Fortaleza >35 N/mm ²

PROVEEDOR

Harbison-Walker.

REFRACTARIO	MgO % peso	Cr ₂ O ₃ % peso	Al ₂ O ₃ % peso	Fe ₂ O ₃ % peso	CaO % peso	SiO ₂ % peso	PROPIEDADES
MATERIALES SIN CROMO							
THERMAG ZL Magnesia de alta pureza combinada con zirconia.	79	ZrO ₂ 11.7	0.2	0.4	0.8	7.8	Alcalinidad 0.1025 Densidad 3.07 g/cm ³ Porosidad 13.2 Fortaleza 84 N/mm ²
THERMAL ZL Magnesia de alta pureza combinada con zirconia.	79	ZrO ₂ 11.84	0.2	0.42	0.84	7.7	Alcalinidad 0.109 Densidad 3.04 g/cm ³ Porosidad 15.6 Fortaleza 65 N/mm ²
MATERIALES CON CROMO							
RITEX 60 Refractario básico químicamente enlazado.	62.5	0.1	12.5	5.9	1.3	4.8	Alcalinidad 0.27 Densidad 3.04 g/cm ³ Porosidad 20.5 Fortaleza 27 N/mm ²
NUCON 80 RK Refractario quemado directamente enlazado con magnesita y cromita.	81.6	6.9	3.1	5.9	0.5	1.2	Alcalinidad 0.42 Densidad 2.88 g/cm ³ Porosidad 21.2 Fortaleza 23 N/mm ²
NUCON 80	79.7	8.2	5.8	4.1	0.9	1,3	Alcalinidad 0.69

Refractario quemado compuesto por magnesita y cromita.							Densidad 3.01 g/cm ³ Porosidad 16.6 Fortaleza 25 N/mm ²
--	--	--	--	--	--	--	---

OTROS MATERIALES.

REFRACTARIO	MgO % peso	Cr ₂ O ₃ % peso	Al ₂ O ₃ % peso	Fe ₂ O ₃ % peso	CaO % peso	SiO ₂ % peso	PROPIEDADES
MATERIALES SIN CROMO							
MATERIAL 1 Químicamente enlazado	94.5		0.3	0.4	1.2	3.6	Alcalinidad 0.33 Densidad 2.9 g/cm ³ Porosidad 18.5 Fortaleza 56 N/mm ²
MATERIAL 2 Químicamente enlazado	89.4	-	0.3	5.8	1.4	3.1	Alcalinidad 0.34 Densidad 2.99 g/cm ³ Porosidad 17.5-20.5 Fortaleza 45.5-77 N/mm ²
Material 3. Refractario quemado compuesto por magnesita.	94.9	-	0.9	0.7	1.6	1.9	Alcalinidad 0.84 Densidad 2.95 g/cm ³ Porosidad 15-18 Fortaleza 34-55 N/mm ²
Material 4. Refractario quemado.	84.9	-	4.1	2.5	1.2	3.5	Alcalinidad 0.34 Densidad 2.93 g/cm ³ Porosidad 18-22 Fortaleza 28 N/mm ²
MATERIALES CON CROMO							

Capítulo 6. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE CAMBIO.

Material 1. Contenido cromo químicamente enlazado	62.5	13	12.5	5.9	1.3	4.8	Alcalinidad 0.27 Densidad 3.08 g/cm ³ Porosidad 19-22 Fortaleza 17-28 N/mm ²
Material 2 Contenido cromo químicamente enlazado.	68	8.4	7.5	7.0	1.0	5.1	Alcalinidad 0.19 Densidad 3.01 g/cm ³ Porosidad 19-22 Fortaleza 28.1 N/mm ²
Material 3. Refractario magnesita, fabricación quemado.	71.8	9.5	8.9	4.2	1.5	4.1	Alcalinidad 0.36 Densidad 2.96 g/cm ³ Porosidad 19-21 Fortaleza 28 N/mm ²
Material 4. Refractario magnesita y cromita directamente enlazados.	50.7	2.6	9.7	11.1	0.5	2.0	Alcalinidad 0.34 Densidad 3.28 g/cm ³ Porosidad 15-17
Material 5. Refractario magnesita y cromita directamente enlazados.	62.9	18.7	6.8	9.0	0.6	2.0	Alcalinidad 0.3 Densidad 3.17 g/cm ³ Porosidad 14-16 Fortaleza 34 N/mm ²

Con la lista proporcionada de materiales refractarios se puede apreciar que se cuenta con una gran cantidad de opciones, en las cuales se mencionan materiales con distintas características entre las cuales encontramos materiales refractarios sin cromo y con cromo, con propiedades de porosidad, densidad y fortaleza bastante aceptables. Se recomienda que el consumidor contacte al proveedor del material refractario para así tener una comunicación mas estrecha donde ambas partes cuestionen el uso y las condiciones de operación del material para lograr escoger el que mejor se adecue a las condiciones de operación a la cual estará sometido o bien, el proponer combinaciones que se adecuen al trabajo que deben de desempeñar.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

La investigación presentada ayuda a entender los escenarios de operación de los materiales refractarios compuestos de magnesita y cromita, y las fases que afectan la formación de cromo hexavalente. Se puede concluir que el cromo hexavalente es causado por la interacción entre la cromita y el óxido de calcio bajo ciertas condiciones de operación en las que intervienen la temperatura, la alcalinidad, las condiciones de oxidación que se presentan y en algunos casos la presión parcial de oxígeno, como también el tamaño de grano de los componentes.

Como se puede apreciar, es un hecho fundamental que los materiales refractarios son materiales críticos que juegan un papel anónimo pero esencial en la producción comercial de metales, vidrio, cemento y otros bienes; pero también es un hecho que las regulaciones ambientales así como el aumento de costos, el aumento en cantidad los lugares para su confinamiento, la gran cantidad de restricciones de estos y la competitividad global están llevando a los consumidores de refractarios a minimizar sus desperdicios, a reusarlos o a reciclar sus materiales.

El costo de confinamiento del desperdicio de materiales refractarios en la industria del vidrio ha sido un problema común en la mayoría de los países. Dentro de poco el costo de confinamiento por tonelada del desperdicio de refractarios se aumentara dramáticamente, mientras que por otro lado el costo de reconstrucción de los hornos fundidores se doblará en los próximos 5 a 10 años. Para reducir los costos de confinamiento, las campañas de producción deben de ser extendidas y nuevos productos refractarios deben de ser desarrollados e instalados. La sustitución de materiales refractarios existentes con los que son considerados materiales refractarios ambientalmente amigables, están ayudando a reducir el confinamiento de desperdicios peligrosos de refractarios.

En la actualidad los materiales refractarios están siendo elaborados de maneras más sofisticadas siendo materiales con multicomponentes variados y avanzados; estos avances en la tecnología de los refractarios ayudan a que se obtengan mejores resultados en las industrias que se utilizan. Con los nuevos materiales fabricados se pueden mejorar sus propiedades y precisar su instalación, siendo establecido antes de la compra del material. Estos nuevos materiales refractarios son elaborados bajo normas ISO 9001 y 9002, con esto se logra su uniformidad y se pueden predecir sus propiedades, obtener una lista con la información química y física así como también sus parámetros estadísticos.

La industria del vidrio en Estados Unidos recicla entre el 40% y el 50% de todos sus refractarios y en algunos casos hasta el 70%. Esto se ha logrado con materiales compuestos de cromo y algunos compuestos de zirconia, en estrecha relación con los proveedores de estos materiales.

El consumidor de materiales refractarios debe de estar en contacto directo con el proveedor de estos materiales para analizar la composición y la conducta de los materiales refractarios que le son ofrecidos, como también para visualizar las posibles soluciones a los problemas que presenten estos materiales y si es necesario el especificar las características y propiedades que se desea tengan los materiales refractarios a utilizar; logrando con esto una estrecha retroalimentación entre proveedor y consumidor.

Actualmente en Estados Unidos y en Europa se fabrican materiales refractarios libres de cromo, puesto que la preocupación del fabricante y del consumidor por no generar productos contaminantes es primordial.

No ha de dudarse que dentro de poco las legislaciones harán que los fabricantes sean los responsables de los ciclos de vida de sus productos y deben de requerir la minimización y control de cualquier desperdicio generado.

Una recomendación es la separación de escoria peligrosa (Cr+6) localizada en los regeneradores 3 y 4 y la escoria no peligrosa localizada en los regeneradores 1 y 2 identificándolos de alguna forma logrando con esto una disminución en la cantidad del residuo peligroso generado. Al mismo tiempo debe tenerse cuidado con el uso del cullet, esta siendo utilizado en gran porcentaje y puede ser generado por fallas en alguna operación del proceso, para otros fines este puede ser considerado como un residuo del proceso completo, por lo que es necesario llevar un mejor control en cada una de las operaciones de fundición de vidrio.

Al mismo tiempo se recomienda que al finalizar una campaña se realice un muestreo en los regeneradores a distintas alturas de este, logrando con esto una mejor localización y definición de las zonas generadoras del cromo hexavalente.

Se deben tomar en cuenta las distintas alternativas a corto, mediano y largo plazo, aunque recalcando que una alternativa a considerar es la de evaluar un nuevo material refractario, donde deba de cumplir con la misma función que el material refractario actual pero con la finalidad de evitar la concentración del cromo hexavalente generado. Para esto se debe de considerar los mecanismos de origen principales ya mencionados como también las principales propiedades físicas del material, como también el de investigar la situación de otras empresas y otros países en este aspecto.

Se recomienda tanto que el consumidor como el proveedor tengan un estrecho contacto para analizar, investigar y designar el mejor material refractario que se adecue a las necesidades que se esperan resolver y al mismo tiempo que se obtengan los beneficios esperados tanto del material refractario (proveedor) como del proceso de operación (consumidor).

Como futuros estudios se pueden mencionar el reciclado de este material distintos productos, o bien el reuso con alguna finalidad específica dentro de la misma

industria. Las simulaciones de este material es otra área de oportunidad como la posible generación de sustancias peligrosas utilizando otros compuestos, la vida útil en distintas secciones del regenerador esto con la finalidad de pronosticar su servicio y resultados de operación.

BIBLIOGRAFIA

1. Shand, Glass Engineering Handbook, 2da. Edición, McGraw Hill, N.Y. 1958
2. Sada González, L. La industria de envases de vidrio en México, TESIS, ITESM, Monterrey, N.L. 1968
3. González Garza, R. Comercio Exterior . Reto y Futuro de México. 1994
4. Programa para la Minimización y el Manejo de Residuos Industriales Peligrosos en México 1996-2000. Instituto Nacional de Ecología, México, DF 167 pp.
5. Serrano, R.O., M.G. Vázquez, S.G. Martínez; 1996; Residuos Peligrosos. Programa Universitario de Medio Ambiente. Ciudad Universitaria, México, DF 220 pp.
6. Jaguaje, P.P.; 1992; Diagnóstico de desechos, en Memorias de la I Reunión Anual del PUMA, vol. 1, México. UNAM. México DF.
7. W.R. Niessen; 1977, "Estimation of solid waste production rates; Handbook of solid waste management. Van Nostrad Reinhold Company, New York, 752 pp.
8. Sedesol, (1993) "Residuos peligrosos en el Mundo y México", Series Monográficas, Núm. 3, México DF.
9. Tooley, F.V. Handbook of Glass Manufacture, Vol. 1 pp. 50-70 Ogden Publishing Company 1961.
10. Theodore J. Reinhart. Engineered materials handbook. Prepared under the direction of the ASM international. ASM International 1987-90.
11. <http://www.glassonline.com/dictionary>
12. K. Endell. Refractories for the glass industry . April 1925. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 2.
13. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. New York, N.Y. 8 pp.
14. R.G. Abbey. Basic regenerators materials for glass furnaces. May 1949. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 130.

15. W.F. Rochow. Refractories for glass furnaces. April 1949. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 31.
16. James C. Hicks. Refractories in the glass industry. June 1955. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 135.
17. R.W. Knauff. Bonded refractories for special purposes. August 1949. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 37.
18. Robert G. Abbey. Basic regenerators and superstructures for glass tanks. June 1945. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 126.
19. G. Don McTaggart. The evaluation of refractories for regenerator checker. October 1965. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 162.
20. Manual de minimización de residuos industriales. Universidad Virtual 1997.
21. Secretaría de Gobernación (Ed); 1996. Programa de Medio Ambiente 1995-2000; Diario Oficial de la Federación. México, DF.
22. Newton J. Setting up a waste minimization program. Pollution Engineering. Vol. 22 No.3 April 1990.
23. Morales R. Desarrollo de un programa de minimización de residuos en una empresa productora de pisos cerámicos. Tesis: M. en C. Especialidad en Ingeniería ambiental. ITESM campus Monterrey 1996 pp7-12
24. <http://www.ine.com.mx>
25. W.F. Ford and W.J. Rees. The CaO-MgO-Cr₂O₃ ternary system Part I. Trans. British Ceramic Society 1948. Vol 47.
26. W.F. Ford and W.J. Rees. The CaO-MgO-Cr₂O₃ ternary system Part II. Trans. British Ceramic Society 1949. Vol 48.
27. W.F. Ford and W.J. Rees. The CaO-MgO-Cr₂O₃ ternary system Part III. Trans. British Ceramic Society 1949. Vol 48.
28. J.P.R. Villiers, J. Matias and A. Muan. Phase relations in the system CaO-Chromium oxide-SiO₂ in air and solid solution. Relations along the Ca₂SiO₄-Ca₃(CrO₄)₂ join. Trans. Int. Min. Metall. 1987 vol 86.

29. A. Kaiser, B. Sommer and E Weermann. The system Ca-CaCr₂O₄-CaAl₂O₄ in air and under mildly reducing conditions. J. Am. Ceram. Soc. 1992 vol 75.
30. Y. M. Lee and C. Nassaralla. Formation of hexavalent chromium by reaction between slag and magnesite-chrome refractory. Metallurgical and Materials Transactions. April 1998.
31. Ladle and fundish refractories and their interaction with slags. Short courses series. Warrendale PA. Nov 2 1995.
32. MJUT van Wijngaarden. Interaction between metallurgical practice and refractory performance in ladle furnaces. I&SM April 1992.
33. A. Muan: Phase Relations in chromium oxide- containing system at elevated temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1975 vol 39.
34. R.P. Stevens and D.G. Fraser. The characterization of refractories for the rotary portland cement kiln, presented at the 19th. Ann. Symposium on refractory,, changes in refractory technologies. Characterization of refractories. St. Louis. MO. April 15 1983.
35. M.R. Kamel. Thermomechanical alterations on heating hardened high lime magnesiochrome refractory cements. Thermochemica acta 1982 vol 58.
36. Doland J. Bray. Toxicity of chromium compounds formed in refractories. Am. Ceram. Soc. Bull. 1985 vol 64. No 7.
37. Bray Donald J. Toxicity of chromium compounds formed in refractories. American Ceramic Society Bull. 1985, vol 64, No. 7.
38. S.P Singh, G. Prasad and P. Nath. Thermodynamics of Cr⁺³ - Cr⁺⁶ equilibrium in borate melts. J. Mater. Sci. 1981 Vol 16.
39. P. Nath and R.W. Douglas. Cr⁺³ - Cr⁺⁶ Equilibrium in binary alkali silicate glasses. Phys. Chem. Glasses. 1965 vol 6 No 6.
40. Y. M. Lee and C. Nassaralla. Minimization of hexavalent chromium in magnesite-chrome refractory. Department of Metallurgical and Materials Engineering. MTU. October 1996.
41. K. Morita, A. Inoue, N. Tatayama and N. Sano. The solubility of MgO-Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO slag at 1600 celcius under reducing conditions. Tetsu-tu Hagane 1988 vol 74.
42. Y. M. Lee. Waste reduction and recycling of hexavalent chromium bearing waste oxide. Michigan Technological University. 1999.

43. J. Rankin and A.K. Biswas. The behaviour of chromium reduced slag metal systems. Arch Eisenhüttenw 1999 vol 50.

44. C.G. Harman and J.D. Sullivan. Refractories problems in the melting of glass. April 1951. Alexis G. Pincus. Refractories in the glass industry. Ceramics Department, Rutgers University. Magazines for Industry, Inc. 1980. pp 51.

45. <http://www1.nature.nps.gov/toxic/index.html>

Centro de Información-Biblioteca



30002005792650