

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

**CAMPUS MONTERREY  
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**



**TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY.®**

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN  
HORNOS DE CEMENTO**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
ACADÉMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES  
INGENIERÍA DE PROCESOS**

**POR:**

**LUIS PABLO LOYOLA HERNÁNDEZ**

**MONTERREY, N.L.**

**DICIEMBRE DE 2005**

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

**CAMPUS MONTERREY**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente proyecto de tesis presentado por el Ing. Luis Pablo Loyola Hernández sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado académico de:

**MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES**

Comité de Tesis:

---

Dr. Gerardo M. Mejía Velázquez  
Asesor

---

Dr. Joaquín Acevedo Mascarúa  
Sinodal

---

Dra. Ma. del Carmen Vara Muñoz  
Sinodal

Aprobado:

---

Dr. Federico Viramontes Brown  
Director del Programa de Graduados en Ingeniería  
Diciembre, 2005

## RESUMEN EJECUTIVO

Las policloro-dibenzo- $\rho$ -dioxinas y los policloro-dibenzo- $\rho$ -furanos (PCDD/Fs) son compuestos orgánicos persistentes considerados altamente tóxicos. Estos compuestos pueden ser producidos tanto en los procesos químicos como en los procesos de combustión. La EPA muestra estudios donde los hornos de cemento pueden producir PCDD/Fs. Ante esto, el WBCSD tiene la inquietud de evaluar si los hornos de cemento puedan ser una fuente significativa de PCDD/Fs y por eso se han lanzado iniciativas para poder caracterizar la situación actual de la industria del cemento.

Este estudio tiene la finalidad de simular y evaluar la formación de las PCDD/Fs para las condiciones de operación en el sistema de calcinación de una planta productora de cemento típica. Para lograrlo se ensambló un simulador computacional a partir de un modelo cinético propuesto en la literatura.

Se evaluó la formación de PCDD/Fs bajo dos tipos de esquemas. En el primero se obtuvo el perfil de PCDD/Fs asumiendo que las concentraciones de sus compuestos precursores se mantenían constantes. En el segundo se plantearon reacciones de formación de precursores y se asumieron al equilibrio. Se calculó el perfil de precursores correspondiente y luego se obtuvo el perfil de PCDD/Fs. Se analizaron diferentes parámetros en cada esquema.

En el primer esquema se encontró que las PCDD/Fs se comienzan a formar cuando los gases abandonan el precalentador e ingresan a la tubería que lo conecta con el colector de polvos. También se determinó que las PCDD/Fs son sensibles al diámetro de partícula de la ceniza y a la concentración de SO<sub>2</sub>.

En el segundo esquema se encontró que las PCDD/Fs comienzan a generarse unos cuantos segundos después de ingresar a la tubería intermedia. El tipo de esquema bajo el que se considere a los precursores afecta a la concentración de PCDD/Fs ya que con precursores variables se alcanzó una concentración cuatro veces menor que considerándolos constantes.

Se encontró que para el esquema de precursores constantes y las condiciones que se simularon, el HCl es el precursor que tiene mayor impacto sobre las PCDD/Fs. También se analizó la influencia que tiene el porcentaje de cloro que hay en el combustible que se alimenta al proceso sobre las concentraciones de precursores y de PCDD/Fs. Se encontró que ambas se incrementan al aumentar el porcentaje de cloro que ingresa. Aunque se debe recalcar que en este estudio no se consideró el ciclo natural de volátiles y su interacción con la harina cruda y el clinker. Este ciclo podría cambiar la cantidad de Cl disponible para reaccionar.

## **DEDICATORIA**

A mis padres Alfonso Loyola García y Rosario Hernández Gil quienes con su amor, apoyo y confianza me ayudaron a lograr todas mis metas. Ellos me hicieron un hombre de principios y convicciones firmes y un profesionalista responsable y ético. Espero que se sientan orgullosos de mí.

A Dios por darme la fuerza de seguir adelante cuando las cosas se ponían más difíciles.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Paola Blancas, muchas gracias por no dejarme pasar la oportunidad de comenzar este proyecto en mi vida. Muchas gracias por todo el apoyo y cariño que me brindaste. Muchas gracias por estar en mi vida.

Al resto de la familia Blancas Meneses, muchas gracias por apoyarme durante estos dos años y haberme adoptado como parte de su familia. En especial a la señora Lidia Meneses, muchas gracias por alimentarme, cuidarme y preocuparse por mí durante todo este tiempo.

A mi tía Nanis y mi tío Ricardo, muchas gracias por todo lo que me apoyaron durante esta etapa.

Al Dr. Hugo Bolio Arceo, muchas gracias por creer en el programa de becas CEMEX-IMIQ-ITESM y por darnos la oportunidad de demostrar de lo que somos capaces.

A mi asesor, Dr. Gerardo Mejía Velázquez, muchas gracias por todo el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

A mis sinodales, Dra. Ma. del Carmen Vara y Dr. Joaquín Acevedo, muchas gracias por sus recomendaciones, las cuales enriquecieron enormemente este trabajo.

A todos mis amigos tanto de la facultad como de la maestría y del trabajo, muchas gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, por apoyarme y brindarme su amistad, por aceptarme tal y como soy. No pongo nombres para evitar el peligro de que se me olvide alguno pero saben que este agradecimiento es especial para ustedes.

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>III</b>
<b>1 PANORAMA DE LAS PCDD/F EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO .....</b>	<b>1</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	1
1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO PÓRTLAND .....	2
1.3 OBJETIVOS .....	6
1.4 ALCANCE .....	7
<b>2 GENERALIDADES DE LAS PCDD/F .....</b>	<b>9</b>
2.1 FORMULA QUÍMICA .....	9
2.2 FACTORES DE EQUIVALENCIA TÓXICA .....	10
2.3 EFECTO DE LAS PCDD/Fs EN LA SALUD HUMANA, ANIMALES Y EL MEDIO AMBIENTE .....	11
<b>3 MODELOS DE GENERACIÓN DE PCDD/F Y SU APLICACIÓN EN PLANTAS CEMENTERAS .....</b>	<b>14</b>
3.1 MECANISMOS DE EMISIÓN DE PCDD/Fs .....	14
3.2 MODELOS CINÉTICOS DE FORMACIÓN DE PCDD/Fs .....	16
3.3 MODELOS TERMODINÁMICOS EXISTENTES .....	25
3.4 FUENTES PROBABLES DE PCDD/Fs EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO .....	26
<b>4 MODELO COMPUTACIONAL DE FORMACIÓN DE PCDD/F APLICADO A PLANTAS DE CEMENTO .....</b>	<b>29</b>
4.1 ESTRUCTURA DEL SIMULADOR .....	29
4.2 MODELO CINÉTICO .....	32
4.3 OBTENCIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURAS .....	36
4.4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS PRECURSORES .....	44
4.5 VALIDACIÓN DEL SIMULADOR .....	48

<b>5</b>	<b>ANÁLISIS DE FORMACIÓN DE PCDD/F EN PLANTAS DE CEMENTO .....</b>	<b>53</b>
5.1	SIMULACIÓN CON PRECURSORES CONSTANTES .....	53
5.2	SIMULACIÓN CON PRECURSORES VARIABLES .....	60
5.3	ANÁLISIS DE CAMBIOS EN CONCENTRACIONES INICIALES DE PRECURSORES..	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>74</b>
6.1	CONCLUSIONES DEL ESTUDIO.....	74
6.2	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	76
	<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>79</b>
	<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>82</b>
	<b>APÉNDICE B.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>97</b>
	<b>VITA .....</b>	<b>101</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Proceso de producción de cemento.....	3
Figura 2.1 - Estructura de las PCDD/Fs. ....	9
Figura 3.1 - Posibles fuentes de PCDD/Fs y sus mecanismos formadores. ....	28
Figura 4.1 - Esquema de la metodología empleada para evaluar la formación de PCDD/Fs.....	31
Figura 4.2 - Esquema del Programa.....	35
Figura 4.3 - Perfil de temperaturas a lo largo del sistema de calcinación. ....	43
Figura 4.4 - Algoritmo para calcular el perfil de compuestos precursores.....	50
Figura 4.5 - Perfil de concentraciones de PCDD/F para un incinerador coreano.....	52
Figura 4.6 - Perfil de vel. netas de formación de PCDD/F para un incinerador coreano.	52
Figura 5.1 - Perfil de PCDD/F generado para el esquema de precursores constantes.....	55
Figura 5.2 - Perfil de velocidad neta de formación de PCDD/F vs. tiempo para el esquema de precursores constantes.....	57
Figura 5.3 - Concentración de PCDD/F vs. diámetro de partícula para el esquema de precursores constantes. ....	58
Figura 5.4 - Concentración de PCDD/F vs. concentración de SO <sub>2</sub> en el esquema de precursores constantes. ....	59
Figura 5.5 - Perfil de presión parcial de Cl <sub>2</sub> vs. tiempo en el esquema de precursores variables.....	61
Figura 5.6 - Perfil de presión parcial de TCP vs. tiempo en el esquema de precursores variables.....	62

Figura 5.7 - Perfil de presión parcial de TCBz vs. tiempo para el esquema de precursores variables..... 62

Figura 5.8 - Perfil de presión parcial de HCl vs. tiempo en el esquema de precursores variables..... 63

Figura 5.9 - Perfil de PCDD/Fs para el esquema de precursores variables..... 65

Figura 5.10 – Perfil de velocidad neta de formación de PCDD/Fs vs. tiempo para el esquema de precursores variables..... 68

Figura 5.11 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de Cl<sub>2</sub>. ..... 71

Figura 5.12 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de TCP..... 71

Figura 5.13 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de TCBz... 72

Figura 5.14 - Influencia del %Cl del combustible sobre la presión parcial de HCl. .... 72

Figura 5.15 - Relación entre PCDD/F y %Cl en el combustible alimentado. .... 73

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 - Compuestos del clinker Pórtland (Cemex, 2004).....	5
Tabla 2.1 - Factores de equivalencia tóxica (EPA, 2000). ....	12
Tabla 4.1 - Temperaturas típicas a la salida de cada etapa de un precalentador de 4 etapas sin calcinador (Duda, 1985).....	37
Tabla 4.2 - Propiedades típicas del carbón de Blair Athol, Australia (Jenkins, 2003)....	39
Tabla 4.3 - Resumen del cálculo de tiempos de residencia del gas en cada etapa del precalentador.....	41
Tabla 4.4 - Perfil de temperaturas global del sistema de calcinación.....	41
Tabla 4.5 - Parámetros empleados por Stanmore (2002) para simular un incinerador coreano.....	51
Tabla 5.1 - Concentraciones de compuestos precursores seleccionados de las pruebas realizadas por Cape y Gossman (1997). ....	54
Tabla 5.2 - Resultados de la comparación del impacto del HCl, TCP y TCBz.....	66
Tabla 5.3 - Factores de ponderación asignados a las funciones de equilibrio de las reacciones de formación de precursores ( $f_i$ ).....	70
Tabla 5.4 - Presiones parciales de precursores alcanzados tras 20 s de reacción en función del %Cl en el combustible.....	70
Tabla 5.5 - Concentraciones alcanzadas de PCDD/F en función del %Cl en el combustible alimentado. ....	73



# 1 PANORAMA DE LAS PCDD/F EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

## 1.1 ANTECEDENTES

El 17 de mayo de 2004 entró en vigor el tratado de la Convención de Estocolmo referente a los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). La meta final de este convenio es la reducción y eventual eliminación de 12 contaminantes orgánicos particularmente tóxicos. Entre este grupo de COPs se encuentran las policloro-dibenzo- $\rho$ -dioxinas y los policloro-dibenzo- $\rho$ -furanos (PCDD/Fs). Estos compuestos fueron considerados debido a que diversos estudios realizados, resaltan sus propiedades potencialmente cancerígenas y teratógenas (EPA, 2000).

En respuesta a la preocupación de la comunidad por los efectos de las PCDD/Fs, el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sostenible (WBCSD) lanzó en 1999 la Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento, la cual involucra a las quince cementeras más importantes del mundo (WBCSD, 2002). Entre los objetivos de la iniciativa está el encontrar la forma de identificar y asesorar lo mejor posible a las emisiones de microcontaminantes como las PCDD/Fs. Se contempla a las PCDD/Fs, ya que existe la inquietud de que los hornos de cemento puedan ser una fuente que contribuya a las emisiones de PCDD/Fs (WBCSD, 2004). Sin embargo, los hornos de cemento generalmente no son considerados emisores significativos de PCDD/Fs en los inventarios nacionales (WBCSD, 2004).

Hoy en día, hay muchos estudios en la literatura acerca de la formación de las PCDD/Fs en procesos de combustión (Gullet y Seeker. 1997; Everaert y Baeyens. 2002; Litarru y Vargiu. 2003). En estos estudios se analizan los factores que influyen en la generación de PCDD/Fs. La gran mayoría de estos estudios fueron hechos considerando el ambiente propiciado por un incinerador de residuos municipales, el cuál representa una fuente importante de PCDD/Fs, pero no la única. La información disponible en dónde se analice el comportamiento de las PCDD/Fs en un horno de cemento es mucho menor que para otros procesos de combustión.

Para poder entender la relación que puede existir entre la generación de PCDD/Fs y la producción de cemento, se describe de manera general el proceso de producción en la siguiente sección.

## **1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO PÓRTLAND**

El proceso general de producción de cemento tipo Pórtland se muestra en la Figura 1.1. Este consiste en la preparación y mezcla adecuada de arcilla, mineral de hierro y caliza que son extraídas de canteras previamente seleccionadas. La mezcla es calentada hasta una temperatura de alrededor de 1450°C dando lugar al clinker. El clinker es una mezcla de silicatos de calcio hidráulicos parcialmente fundida la cuál es enfriada para formar gránulos con los que se fabrica el cemento. En seguida, se le agrega

yeso junto con otros aditivos de acuerdo al tipo específico de cemento que se esté fabricando. Finalmente, el producto es molido hasta alcanzar una finura máxima de 45  $\mu\text{m}$  (Cemex, 2004).

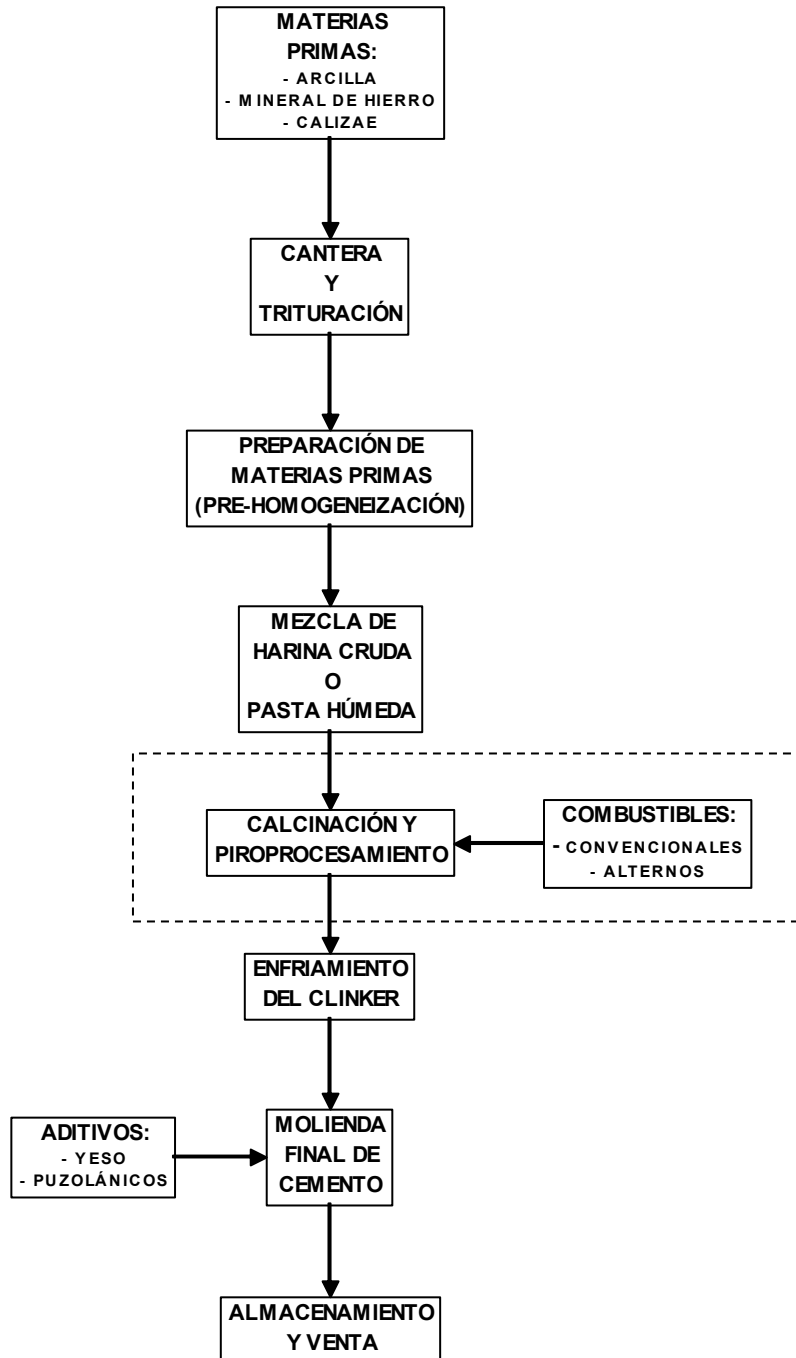


Figura 1.1 - Proceso de producción de cemento.

Los bloques contenidos dentro de la línea punteada en la Figura 1.1 señalan las secciones del proceso de producción de cemento que serán analizadas dentro de este estudio.

El proceso de fabricación de cemento se puede llevar al cabo mediante los siguientes tipos de procesos (WBCSD, 2004):

- Proceso vía seca: Los materiales son molidos y secados para luego alimentarlos a un horno rotatorio con precalentador o precalentador/precalcinador, o inclusive a un horno rotatorio largo.
- Proceso semi-seco: Las materias primas son peletizadas con agua y alimentadas a un horno con precalentador o un horno largo.
- Proceso semi-húmedo: Se forma una pasta húmeda con las materias primas, la cual es pasada a través de una prensa y luego extruída y alimentada al precalentador o directamente al horno.
- Proceso húmedo: Se forma una pasta con las materias primas y se alimenta directamente al horno rotatorio.

La tendencia mundial es moverse hacia los procesos de vía seca con torres de precalentadores o precalentador/precalcinador. En este proceso, la harina cruda se alimenta en la etapa más alta de la torre usando a los gases de combustión del quemador principal del horno para precalentar el material. La temperatura de los gases en la parte baja de la torre precalentadora es alrededor de 1000°C y en la parte alta de 320°C (Cemex, 2004). En el horno es dónde se genera la mezcla conocida como clinker y



durante el proceso de clinkerización se forman los silicatos, óxidos de calcio, aluminatos y ferroaluminatos señalados en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1 - Compuestos del clinker Pórtland (Cemex, 2004).**

<b>Fórmula</b>	<b>Nombre</b>	<b>Argot del Cemento</b>
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato Tricálcico	C3S (Alita)
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato Dicálcico	C2S (Belita)
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato Tricálcico	C3A (Aluminato)
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato Tetracálcico	C4AF

Después, el clinker es enfriado y molido junto con yeso y otros aditivos hasta alcanzar una finura no mayor a  $45\mu\text{m}$ . Finalmente, se envasa en sacos o se almacena en silos para su venta a granel.

En los últimos años, la industria del cemento ha comenzado a emplear materiales y combustibles alternos tratando de ahorrar costos de producción sin perder calidad del producto. Ejemplos de estos son la ceniza volante, la escoria de hierro, plásticos de desecho, llantas, residuos de madera, materiales catalogados como residuos peligrosos, etc. El uso de estos combustibles ha generado mucha controversia en cuanto a si aumentarían o no las emisiones de sustancias consideradas tóxicas como las PCDD/Fs. Branscome et al. (1895) realizaron un estudio para saber si había diferencia entre las emisiones producidas por hornos de cemento que usan combustibles convencionales y

los que emplean alternos. Ellos concluyeron que estadísticamente no existe una diferencia significativa. Sin embargo, la presión de la comunidad ha ocasionado que organismos gubernamentales apliquen estándares y normas más estrictas que han obligado a las compañías cementeras a observar con mayor detenimiento sus emisiones.

Como respuesta al interés de estudiar el proceso de formación de PCDD/Fs en hornos de cemento, en este trabajo se propone un modelo de formación de PCDD/Fs y se creó un simulador para analizar las condiciones de operación de los hornos de cemento que favorecen la formación de dioxinas y furanos. Este será un simulador que ayudará a buscar reducir las emisiones de PCDD/Fs en el proceso de producción de cemento.

### **1.3 OBJETIVOS**

#### **Objetivo General.**

Simular y evaluar la formación de las policloro-dibenzo- $\rho$ -dioxinas y los policloro-dibenzo- $\rho$ -furanos (PCDD/Fs) para las condiciones de operación en el sistema de calcinación de una planta productora de cemento típica.

#### **Objetivos Específicos.**

- 1) Ensamblar un modelo cinético de formación de PCDD/Fs.

- 2) Preparar un simulador computacional en lenguaje FORTRAN que permita estimar las emisiones de PCDD/Fs de una planta de cemento bajo diferentes condiciones de operación.
- 3) Analizar la sensibilidad de la formación de PCDD/Fs en función de parámetros propuestos en modelos cinéticos y cuyo efecto pueda relacionarse con algunas variables de proceso seleccionadas.
- 4) Analizar el perfil de PCDD/Fs que se genera considerando las reacciones de formación de compuestos precursores.

## **1.4 ALCANCE**

Este trabajo se centrará en evaluar la formación de PCDD/Fs en el sistema de calcinación de una planta productora de cemento. Se considera como el sistema de calcinación al horno de cemento, la torre precalentadora, la tubería intermedia y los equipos de recolección de polvos antes de la chimenea. Como resultado de esta tesis, se propone un modelo y se tiene un simulador que permite evaluar las emisiones de PCDD/Fs a la atmósfera a partir de la caracterización física de cenizas, concentraciones de compuestos precursores, tiempos de residencia y perfiles de temperaturas del proceso. El simulador es suficientemente flexible como para aplicarlo a cualquier planta de cemento. Este simulador no considera las reacciones de clinkerización ni de descarbonatación que ocurren dentro del proceso de producción de cemento. El modelo analítico se basa en estudios hechos originalmente para incineradores municipales. Las

estimaciones deberán ser tomadas con reserva al intentar extrapolarlas a otras condiciones de los hornos de cemento no contempladas en este estudio.

Este estudio se estructuró en varios capítulos para su mejor entendimiento. En el Capítulo 2 se da la definición de las PCDD/Fs, sus propiedades químicas, la manera en la que son cuantificadas y los posibles efectos que tienen hacia la salud. En el Capítulo 3 se describen los mecanismos de emisión de PCDD/Fs en hornos de cemento, las fuentes de donde son emitidas dentro del proceso y se hace una revisión bibliográfica de los modelos cinéticos y termodinámicos que han sido propuestos por diferentes autores. El Capítulo 4 describe la estructura del simulador que se ensambló y la manera en que se calcularon el perfil de temperaturas y las condiciones de equilibrio termodinámico para los compuestos precursores de PCDD/F. El Capítulo 5 muestra los resultados obtenidos de la simulación de varios casos. Finalmente, en el Capítulo 6 se encuentran las conclusiones a las que se llegaron en este estudio, así como las recomendaciones hechas para trabajos posteriores.

## 2 GENERALIDADES DE LAS PCDD/F

Este Capítulo muestra información general de las PCDD/Fs como su estructura química. También se mencionan algunos de los procesos industriales en los que se pueden generar, la forma en la que las mezclas de congéneres son cuantificadas y algunos de los efectos adversos que tienen hacia la salud.

### 2.1 FORMULA QUÍMICA

La EPA (2000) define a las PCDD/Fs, o también llamadas coloquialmente “dioxinas”, como compuestos orgánicos tricíclicos cuya estructura puede contener desde uno hasta ocho átomos de cloro como se muestra en la Figura 2.1.

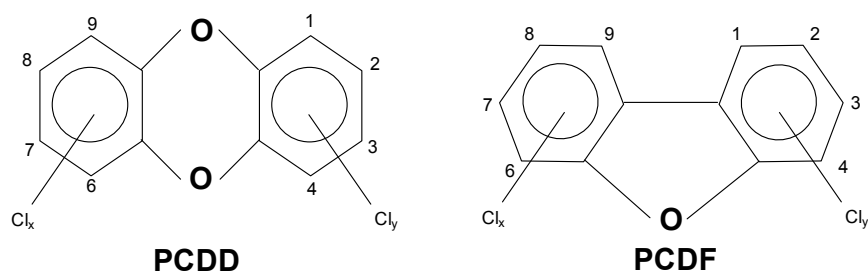


Figura 2.1 - Estructura de las PCDD/Fs.

Las PCDD/Fs son formadas durante la fabricación de la pulpa de papel, cuando el blanqueamiento se hace por medio de cloro. También son generadas como subproductos en la fabricación de algunos pesticidas y en procesos diversos que envuelvan etapas de combustión como la incineración de residuos, plantas eléctricas, industria acerera, etc. (Stanmore, 2004).

Existen 75 compuestos de la familia de las PCDD y 135 de los PCDF, de los cuáles 7 y 10 congéneres, respectivamente, son considerados con especial preocupación debido a su toxicidad (EPA, 2000). De todos ellos, la 2, 3, 7, 8 tetracloro-dibenzo- $\rho$ -dioxina (TCDD) es la más peligrosa. El grado de toxicidad de todos los demás congéneres es referenciado con respecto al de la TCDD empleando los factores de equivalencia tóxica.

## **2.2 FACTORES DE EQUIVALENCIA TÓXICA**

Es sumamente difícil establecer un riesgo en la salud humana debido a que las PCDD/Fs comúnmente se encuentran en mezclas complejas de distintos congéneres cuando son detectadas en las emisiones de fuentes fijas. Para poder hacer una evaluación del riesgo se desarrollaron los Factores de Equivalencia Tóxica (FET). Estos factores indican la toxicidad relativa de cada PCDD/F. Todos estos factores son referenciados a la TCDD, a la cual se le asignó un valor de 1 (EPA, 2000). Para todos los demás se les ha asignado diversos valores individuales que van desde el 1.0 hasta el 0.001 basándose en diversas características como su estructura química, su persistencia en tejido adiposo, su resistencia al metabolismo, entre otros. Existen varias bases de datos de FETs. En este trabajo se emplearán, a menos que se indique lo contrario, los reportados por el Sistema Internacional (I-FET), los cuales son mostrados en la Tabla 2.1.

Para calcular la Equivalencia Tóxica (I-EQT) de una mezcla de PCDD/Fs, se debe multiplicar la concentración de cada congénere por su respectivo FET y después sumar todos los resultados. La Ecuación 2.1 ilustra la forma cómo se debe de calcular el FET de una mezcla de PCDD/Fs.

$$\begin{aligned} EQT &= FET_i \times PCDD_i + FET_{ij} \times PCDF_j + \dots + FET_n \times Congénere_n \\ &= \sum_1^n FET_i \times Congénere_i \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

### **2.3 EFECTO DE LAS PCDD/Fs EN LA SALUD HUMANA, ANIMALES Y EL MEDIO AMBIENTE**

La EPA ha puesto especial énfasis en determinar el riesgo y los efectos de la exposición crónica a las PCDD/Fs. En un estudio, la EPA hace una revisión de la información experimental en animales y concluye que la TCDD en específico es uno de los compuestos más tóxicos conocidos y que produce una amplia variedad de efectos (EPA, 2000).

En animales, la TCDD produce alteraciones en el metabolismo, cambios inmunológicos, anormalidades reproductivas y en el desarrollo, y neoplasia. En humanos, se ha encontrado que las PCDD/Fs pueden producir una enfermedad cutánea conocida como cloroacné. Se le ha asociado también con defectos de nacimiento y anormalidades en el desarrollo, así como disfunciones de los sistemas endocrino,

nervioso, inmunológico y reproductivo. En experimentos con animales, la exposición crónica ha desarrollado diferentes tipos de cáncer, y, recientemente, las PCDD/Fs han sido catalogadas como potencialmente carcinógenas en humanos. En ese aspecto, existe mucha controversia si en realidad hay un nivel seguro de exposición o no. (EPA, 2000).

**Tabla 2.1 - Factores de equivalencia tóxica (EPA, 2000).**

<b>Congénere de Dioxinas (D)</b>	<b>FET</b>	<b>Congénere de Furanos (F)</b>	<b>FET</b>
2,3,7,8-TCDD	1.0	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
		OCDF	

La forma en la cual las personas son expuestas a las PCDD/Fs es principalmente vía alimenticia ya que tienen una alta resistencia al metabolismo del organismo. De esa forma, las PCDD/Fs tienden a acumularse en los tejidos de los animales, los cuales entran a nuestra dieta diaria. De hecho, la TCDD tiene un tiempo de vida media en el tejido humano de 7-10 años (EPA, 2000).



Toda la información reciente que señala la posible peligrosidad de las PCDD/Fs justifica las investigaciones que ayuden a comprender la forma en que son generadas. Estas investigaciones permiten caracterizarlas, evaluar su toxicidad y elaborar estrategias para prevenir o reducir su formación.

### **3 MODELOS DE GENERACIÓN DE PCDD/F Y SU APLICACIÓN EN PLANTAS CEMENTERAS**

En este Capítulo se explicarán los mecanismos de emisión de PCDD/Fs que existen. Se define como mecanismo de emisión a la situación que reúne ciertas características que favorecen la formación y/o emisión de PCDD/Fs. Como parte de este concepto de debe de aclarar que no todos los mecanismos de emisión involucran reacciones químicas. Dentro de este Capítulo también se explican los modelos cinéticos de formación de PCDD/Fs que han sido propuestos por diferentes autores en la literatura. Además, se mencionan algunos modelos termodinámicos que se usan para calcular ciertos parámetros de las PCDD/Fs. Finalmente, se proponen cuáles son las diferentes zonas de generación y destrucción de PCDD/Fs más probables dentro del proceso de producción del cemento.

#### **3.1 MECANISMOS DE EMISIÓN DE PCDD/Fs**

En la literatura se citan tres mecanismos de emisión de las PCDD/Fs derivados de estudios teóricos y con datos de campo de incineradores (WBCSD, 2004; EPA, 2000; Litarru y Vargiu. 2003). Cada mecanismo tiene sus propias características particulares pero de alguna forma son complementarios. Los mecanismos de emisión de las PCDD/Fs pueden ser:

1. Materias primas o combustibles contaminados con PCDD/Fs.

2. A partir de precursores con estructura similar a las PCDD/Fs, como los policlorobencenos, o policlorofenoles, en fase gaseosa (reacciones homogéneas) o en superficies sólidas como la ceniza o el hollín (reacciones heterogéneas).
3. Síntesis catalítica “de novo”.

El primer mecanismo de emisión considera que algunas materias primas y combustibles pueden contener trazas de PCDD/Fs por acumulación natural o venir contaminadas debido a que provienen de otros procesos industriales. Un caso particular es el de la ceniza volante (Constans, 1995). Sin embargo, otros estudios (EPA, 2000; WBCSD, 2004) señalan que este mecanismo es poco probable que contribuya significativamente ya que consideran al horno de cemento como una zona de destrucción de PCDD/Fs por sus altas temperaturas (casi 2000°C en el gas). De hecho, Shaub y Tsang (1983) encontraron que las PCDD/Fs se descomponen rápidamente a temperaturas superiores a los 925°C.

El segundo mecanismo de emisión es el de precursores. En general, las emisiones resultan de la interacción entre un compuesto aromático (ej. policlorofenoles, policlorobencenos, PCBs, etc.) y un átomo de cloro promovido por un catalizador metálico en superficies reactivas como las cenizas volantes (EPA, 2000). Estas interacciones también se pueden llevar al cabo en fase gaseosa pero en algunos estudios teóricos concluyen que este mecanismo multipasos difícilmente puede competir con las reacciones de descomposición en procesos industriales a alta temperatura (Shaub y

Tsang, 1983). El rango de temperaturas en el que normalmente se lleva al cabo este mecanismo se considera entre 200 y 800°C (Wurst y Prey, 2003).

La “Síntesis De Novo”, el tercer mecanismo, señala que las PCDD/Fs son formadas principalmente por reacciones heterogéneas catalizadas por un compuesto metálico en la superficie de las cenizas volantes (Olie et al. 1998; Everaert y Baeyens, 2002; Litarru y Vargiu, 2003; Wurst y Prey, 2003; WBCSD, 2004). Según estudios realizados por Gullet et al. (1990) y por Olie et al. (1998) los metales que mejor catalizan la formación de PCDD/Fs son el cobre (Cu), seguido por el hierro (Fe). La diferencia entre este mecanismo y el de precursores es que el primero no requiere compuestos cloroaromáticos para generar las PCDD/Fs, ya que los crea a partir de reacciones entre partículas de carbono, aire, humedad y cloruros inorgánicos (WBCSD, 2004). La temperatura en la que regularmente se lleva al cabo este mecanismo es de 200 a 450°C (Wurst y Prey, 2003).

Los modelos cinéticos que describen estos mecanismos se discuten en la siguiente sección.

### **3.2 MODELOS CINÉTICOS DE FORMACIÓN DE PCDD/Fs**

Existen varios modelos propuestos en la literatura. La mayoría de ellos han sido derivados o aplicados a incineradores de residuos. Algunos abordan exclusivamente las

reacciones que se llevan al cabo en fase homogénea y otras las reacciones que ocurren en fase heterogénea. Existen también algunos que proponen modelos más completos que consideran ambos tipos de reacciones al mismo tiempo. En esta sección se mencionarán primero algunos modelos cinéticos que solo consideran las reacciones en fase gaseosa. Luego se comentarán algunos que toman en cuenta solo las reacciones sólido-gas. Finalmente, se explicará un modelo que considera ambos tipos de reacciones.

Shaub y Tsang (1983) propusieron un modelo cinético para la formación de PCDD/Fs en fase gaseosa a partir de clorofenoles en el ambiente operativo de un incinerador. El modelo consiste de un conjunto de 13 reacciones en donde se destaca la importancia de los radicales clorofenoxi que se forman a partir de la descomposición de clorofenoles. Este radical es el que inicia la cadena de reacciones para formar PCDD/Fs. El modelo de Shaub y Tsang es de naturaleza general, es decir, no posee parámetros cinéticos de congéneres específicos. Este modelo se diseñó con parámetros cinéticos que dan preponderancia a la formación de PCDD/Fs más que a la destrucción de las mismas. Al usar este modelo bajo distintas condiciones de temperaturas y concentraciones iniciales de clorofenoles, combustible y oxígeno. Concluyeron que, en condiciones ideales, es poco probable que los procesos de formación en fase gas ocurran si los precursores están presentes a bajas concentraciones, como generalmente ocurre en los incineradores. En su estudio concluyen que la generación de PCDD/Fs se debe principalmente a reacciones heterogéneas.

A partir del estudio hecho por Shaub y Tsang (1983), se han propuesto otros modelos. El modelo de Babushok y Tsang (2003) está basado en el anterior y solo agregaron 5 reacciones más para considerar al cloro que es liberado del combustible en la zona de la flama. Babushok y Tsang (2003) concluyeron que bajo condiciones no ideales, el cloro libre puede ser el radical activo y, por lo tanto, se puede esperar que las PCDD/Fs generadas en fase gas sean mucho más de lo que se pensaba en el estudio de Shaub y Tsang (1983).

Existen otros modelos más complejos que el de Babushok y Tsang (2003) en donde la conclusión es la misma, las reacciones en fase gas han sido erróneamente menospreciadas por dos razones (Kachatryan et al., 2003a; Kachatryan et al., 2003b). La primera es que la velocidad de reacción del  $O_2$  con los radicales fenoxiclorados fue sobreestimada ya que no había suficientes experimentos en la época. La segunda es que la reacción entre dos moléculas de radicales fenoxiclorados no fue tomada en cuenta en el modelo original de Shaub y Tsang (1983). Pero todos ellos también aclaran que las reacciones en fase heterogénea siguen siendo fundamentales para poder explicar la presencia de PCDD/Fs en las emisiones de fuentes estacionarias.

Uno de los modelos que abordan la formación de PCDD/Fs en fase heterogénea es el de Huang y Buekens (2001). Ellos desarrollaron un modelo que predice la formación a partir de la Síntesis “De Novo” considerando como pasos principales a la gasificación del carbón, la formación, desorción y degradación de las PCDD/Fs. Una característica de este modelo es que desprecia la formación de PCDD/Fs a partir de

precursores por reacciones heterogéneas. Otros modelos que se enfocan en la formación heterogénea de PCDD/Fs son los de Altwicker (1996) y Mätzing (2001). La diferencia es que en el modelo de Altwicker se hace una distinción entre sitios activos de formación de PCDD/Fs en la ceniza volante y sitios súper activos, donde los segundos generan mayor cantidad de PCDD/Fs.

El modelo propuesto por Stanmore (2002) resulta de gran interés en el ámbito de un sistema de calcinación de una planta de cemento. Este modelo engloba a la formación de PCDD/Fs por precursores y por la Síntesis “De Novo”. Es un modelo empírico de naturaleza general ya que agrupa en un mismo término a las dioxinas y los furanos, es decir, no distingue entre congéneres. Este modelo también engloba las PCDD/F que se encuentran en el gas, así como las que se encuentran adsorbidas a las partículas de ceniza que se escapa junto con los gases de chimenea. Originalmente, fue propuesto por Stanmore (2002) para simular las emisiones en incineradores pero se considera que es posible emplearlo para otros procesos de combustión.

Stanmore asume que la Síntesis “De Novo” ocurre en el rango aproximado de 225 a 400 °C y que en la parte inferior de ese rango de temperatura, la reacción es el paso controlante, mientras que en el rango superior, la transferencia de masa es controlante. Propone que para el rango superior se sigue el comportamiento de la Ecuación 3.1 al asumir que las moléculas de compuestos intermedios se impactan en la superficie de la ceniza volante.

$$r_{Ads} = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$[=] \frac{mol}{m^2 s}$

Donde:

$r_{Ads}$  = Velocidad de reacción del gas en la superficie de la ceniza volante.

$\alpha$  = Factor de frecuencia (adimensional).

$P$  = Presión parcial del adsorbente (Pa).

$M$  = Masa molar del adsorbente (gr-mol mol<sup>-1</sup>).

$R$  = Constante de los gases (8.314 Pa m mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

$T$  = Temperatura absoluta (K).

Stanmore (2002) propone un proceso de un solo paso que considera la probabilidad de que las moléculas se impacten contra la superficie de la ceniza volante al incluir el factor  $\alpha$  en la Ec. 3.1. Este factor considera la frecuencia con la que una molécula del adsorbente se adhiere a la superficie de la ceniza volante. Para el caso de las PCDD/Fs este factor es sensible a la concentración de azufre en el sistema debido a que se considera que el SO<sub>2</sub> compite por los sitios de adsorción con el adsorbente. La Ecuación 3.2 muestra la correlación que sigue el factor  $\alpha$ .

$$\alpha = 13.6 \times 10^{-9} \exp(-0.011 C_{SO_2}) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde  $C_{SO_2}$  es la concentración de azufre representada como SO<sub>2</sub> en ppm.



Stanmore también hace las siguientes suposiciones para modelar la formación de PCDD/F mediante la Síntesis “De Novo” (2002, Stanmore y Clunies-Ross, 2000):

1. Las PCDD/Fs se forman en la superficie de las partículas de ceniza volante, las cuales tienen forma esférica.
2. La reacción requiere HCl gaseoso como proveedor de cloro.
3. La velocidad de formación de las PCDD/Fs es determinada por la frecuencia con la que el HCl se impacta en los sitios de reacción.
4. La formación y la destrucción de las PCDD/Fs son reacciones en competencia.
5. Para una ceniza dada, la densidad de sitios de reacción es independiente del origen de la partícula y su tamaño.
6. En promedio, se necesitan 6 moles de HCl para formar 1 mol de PCDD/Fs con una masa molar promedio de  $380 \text{ g mol}^{-1}$ .

Le expresión resultante para el rango superior de temperatura donde controla la transferencia de masa es la dada por la Ecuación 3.3.

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = \frac{0.38 \times 10^9 C_{Ash}}{\rho d} \left[ 0.72 \frac{\alpha P_{HCl}}{\sqrt{T}} - 3.78 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{20000}{T} X_{D/F}\right) \right] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$\left[ \equiv \right] \frac{ng_{D/F}}{Nm^3s}$

En la Ecuación 3.3  $P_{HCl}$  es la presión parcial de HCl (Pa),  $T$  es la temperatura (K),  $X_{D/F}$  es la concentración de PCDD/Fs en la superficie de la ceniza volante (mol

$m^{-2}$ ),  $C_{Ash}$  es la concentración de ceniza volante ( $g\ m^{-3}$ ),  $\rho$  es la densidad de la ceniza ( $kg\ m^{-3}$ ) y  $d$  es el diámetro promedio de la ceniza (m). El primer término del lado derecho de la Ecuación 3.3 representa la formación de PCDD/Fs, en tanto que el segundo es la destrucción térmica de las mismas.

La Ecuación 3.3 aplica solo para el rango superior de 225 a 400 °C. Se requiere otra ecuación para representar el rango inferior de temperatura donde la reacción, y no la transferencia de masa controla la velocidad de formación. La Ecuación 3.4 fue propuesta por Stanmore (2002) para este rango.

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.3 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$\left[ \equiv \right] \frac{mol}{m^2 s}$

De esta forma, la velocidad de formación que corresponde a este mecanismo se fija con el valor que resulte ser el menor de los arrojados por las Ecuaciones 3.3 y 3.4.

Para el mecanismo de precursores en fase heterogénea, Stanmore (2002) ajusta los resultados de experimentos a una curva exponencial en función de la presión parcial de clorofenoles en el gas,  $P_{ClPh}$  (Pa). La Ecuación 3.5 representa el mecanismo propuesto:

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.22 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) P_{ClPh} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$[\equiv] \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$

La Ecuación 3.5 aplica hasta una temperatura aproximada de 350 °C ya que a temperaturas superiores, de acuerdo a los resultados de Alwicker, Stanmore observó que la velocidad de formación de PCDD/Fs disminuía. Stanmore ajustó la Ecuación 3.1 a las propiedades del tetraclorofenol para representar los resultados mencionados obteniendo la Ecuación 3.6.

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.51 \frac{\alpha P_{ClPh}}{\sqrt{T}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$[\equiv] \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$

Stanmore también propuso que a las Ecuaciones 3.5 y 3.6 se le restara el segundo término de la Ecuación 3.3 para tomar en cuenta la destrucción de las PCDD/Fs. El valor representativo de la velocidad de formación por este mecanismo sería entonces el que resultara menor de ambos.

En el caso de la formación en fase gaseosa, Stanmore propone la correlación mostrada en la Ecuación 3.7 para estimar la velocidad de formación de las dioxinas. En esta Ecuación,  $[ClPh]$  es la concentración de clorofenoles en  $\mu\text{g Nm}^{-3}$  desde los bi- hasta los penta- sustituidos.

$$\frac{dm_D}{dt} = 5.0 \times 10^4 \exp\left(-\frac{12150}{T}\right) [ClPh] \quad (\text{Ec. 3.7})$$
$$[\equiv] \frac{ng_D}{Nm^3s}$$

Así mismo, Stanmore (2002) también propone la Ecuación 3.8 para describir la velocidad de formación de furanos a partir de clorofenoles ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ ) y clorobencenos ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ ), excluyendo a los monoclorados.

$$\frac{dm_F}{dt} = 1.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{12150}{T}\right) [ClPh][ClBz] \quad (\text{Ec. 3.8})$$
$$[\equiv] \frac{ng_F}{Nm^3s}$$

Al sumar las Ecuaciones 3.7 y 3.8, se obtiene la velocidad de formación total de PCDD/Fs por el mecanismo de precursores en fase homogénea. Solo falta agregar un término que represente la velocidad de destrucción. Stanmore (2002), propone la Ecuación 3.9 como una velocidad de destrucción total para este mecanismo, la cual se le restaría a la suma de las Ecuaciones 3.7 y 3.8.

$$r_{Dest} = 3 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{40000}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.9})$$
$$[\equiv] s^{-1}$$

Esta velocidad de destrucción excedería a la de formación en algún lugar entre los 800 o 900°C (Stanmore, 2002).

En este estudio se consideró que el modelo propuesto por Stanmore es el más completo y fácil de manipular. La mayoría de los parámetros que requiere eran a fines al proceso del cemento. Por esta razón, se decidió utilizarlo para construir el simulador de PCDD/Fs.

### **3.3 MODELOS TERMODINÁMICOS EXISTENTES**

El conocimiento de la termodinámica de la formación de las PCDD/Fs es una herramienta poderosa para predecir cuantitativamente sus concentraciones en sistemas de combustión (Unsworth y Dorans, 1993). Tan et al. (2002) realizaron una comparación entre tres modelos distintos para la predicción de la distribución de isómeros en el equilibrio mediante propiedades termodinámicas ( $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ , etc.) de las PCDD/Fs. Los modelos comparados fueron el de Adición de Grupos, el Modified Neglect Diatomic Overlap (MNDO) y el Modelo Parametrizado 3 (PM3). En el primer modelo, se descompone la molécula en sub-unidades o grupos y a partir de sus interacciones se estiman las propiedades termodinámicas de la molécula global (Unsworth y Dorans, 1993). Los modelos MNDO y el PM3 consisten en implementar Hamiltonianos semi-empíricos para resolver la ecuación de Schroedinger, la cual toma en cuenta la geometría de la molécula, la repulsión electrostática y la estabilización de intercambio (Unsworth y Dorans, 1993). Tan et al. concluyeron que el MNDO es el mejor modelo para predecir la distribución de congéneres de PCDD/Fs en el equilibrio, al ser comparados con datos experimentales, seguido del PM3.

Por otro lado, Saito y Fuwa (2000) desarrollaron una base de datos de propiedades termodinámicas de PCDD/Fs en donde plantean las ecuaciones para estimar sus  $C_p$ ,  $\Delta H$ , y  $\Delta S$ . Esta base de datos resulta de gran interés para un sistema de calcinación de una planta de cemento debido a que el rango de temperaturas en el que se

puede aplicar va desde 298 K hasta 2000 K. En este estudio se empleó solamente los datos proporcionados por Saito y Fuwa (2000).

### **3.4 FUENTES PROBABLES DE PCDD/Fs EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO**

Dentro de la configuración típica de una planta productora de cemento moderna, los gases de combustión pasan por una torre precalentadora y después por los circuitos de molinos de los materiales para optimizar el uso de energía del sistema (Duda, 1985). Estos gases, después son enviados a los sistemas de recolección de polvos y finalmente son liberados a la atmósfera. La temperatura de los gases en la etapa de control de polvos oscila entre 200-250°C a la entrada y 120-200°C a la salida de los mismos (Cemex, 2004). La Figura 3.1 muestra la configuración descrita y las partes del proceso que se proponen como fuentes potenciales de PCDD/Fs.

El primer escenario que se plantea es donde las materias primas que ingresan al sistema vienen contaminadas con trazas de PCDD/Fs, es posible que estas no alcancen las temperaturas lo suficientemente altas para ser destruidas al ser arrastradas por los gases recirculados. Está situación representa una fuente potencial que contribuya a las emisiones de PCDD/Fs. Sin embargo, este escenario no formó parte del alcance de este estudio.

Otra fuente potencial de emisión de PCDD/Fs es la torre precalentadora. En esta zona el rango de temperaturas es aproximadamente de 320-1000°C, por lo que la velocidad de formación de PCDD/Fs sería significativa si la materia prima que se alimenta tuviera trazas de compuestos precursores de PCDD/Fs (clorobenzenos o clorofenoles). También se pueden formar PCDD/Fs tras el uso de algún combustible auxiliar como aceites gastados, ceniza volante rica en carbón, madera de desecho, en el caso de que este acoplado un precalcinador. Las PCDD/Fs se formarían en el precalcinador vía los mecanismos de Precursores o “De Novo” explicados en la Sección 3.1.

En los colectores de polvo también podría existir otra fuente de emisión de PCDD/Fs. En esa zona el rango de temperaturas al que normalmente se trabaja está dentro del cual la Síntesis “De Novo” es significativa. Las partículas que son atrapadas servirían como superficies catalíticas y el tiempo de residencia podría ser el suficiente para alcanzar una generación de PCDD/Fs importante.

La Figura 3.1 muestra claramente las posibles fuentes y los mecanismos de emisión mencionados dentro del sistema de calcinación de una planta productora de cemento. En la figura se muestran también los mecanismos de formación que tienen mayor probabilidad de verse envueltos en la generación de PCDD/Fs basándose en las condiciones que requiere cada uno. Cabe señalar que en el horno, la temperatura de los gases alcanza alrededor de los 2000°C (Cemex, 2004), la cual es lo suficientemente alta para destruir térmicamente a las PCDD/Fs.





## **4 MODELO COMPUTACIONAL DE FORMACIÓN DE PCDD/F APLICADO A PLANTAS DE CEMENTO**

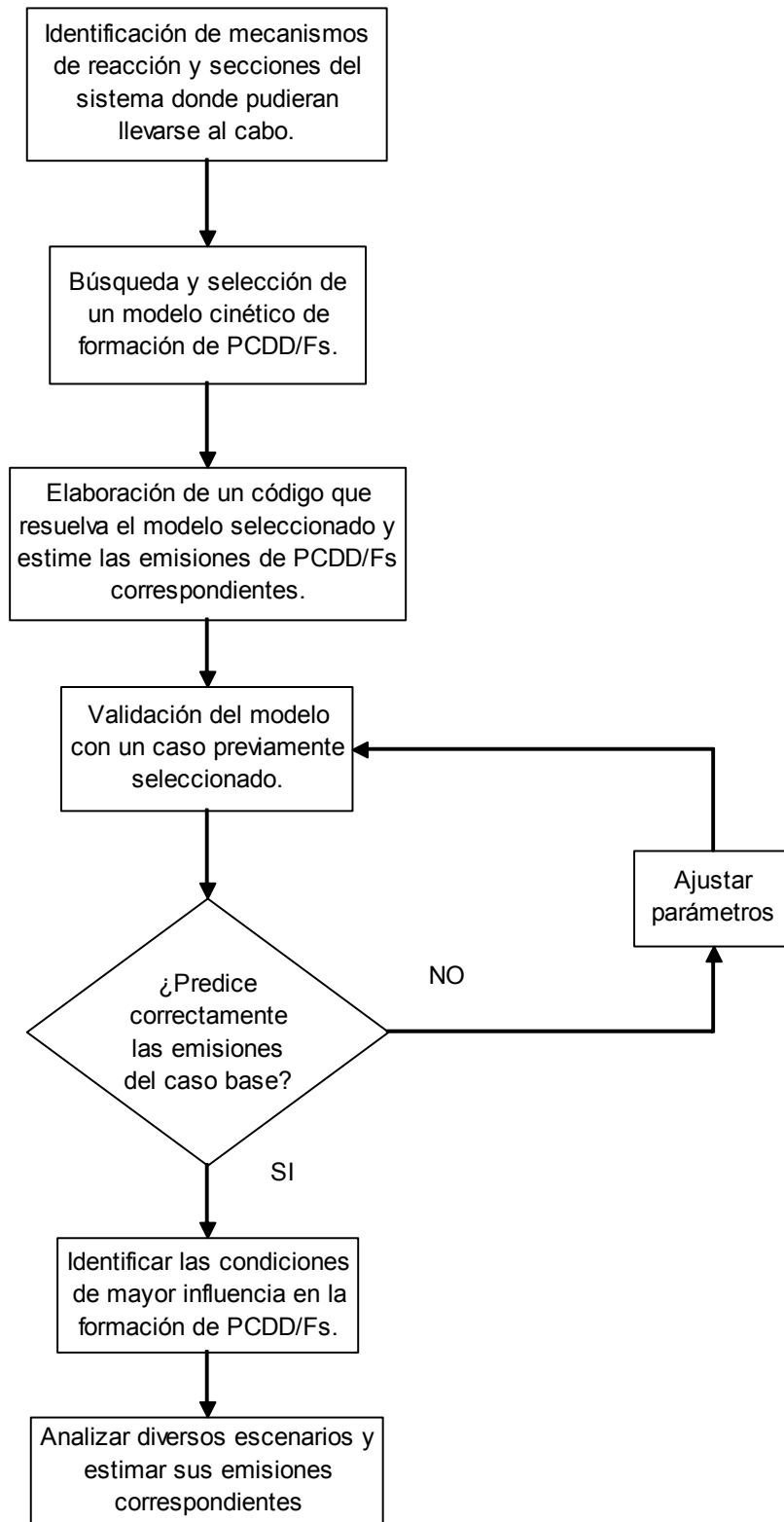
En este Capítulo se describe la metodología que se siguió para desarrollar este estudio, así como la forma en la que está estructurado el simulador de PCDD/F que se construyó. Se explica también el modelo cinético que se escogió para obtener las concentraciones de PCDD/F y la forma en la que se resolvió. En seguida se explica cómo se obtuvo el perfil de temperaturas que se emplea dentro de los casos estudiados aquí. Después se plantea una forma para calcular las concentraciones de compuestos precursores a partir del equilibrio termodinámico de 3 reacciones que se proponen. Finalmente, se valida el funcionamiento del simulador con la reproducción de el caso de un incinerador planteado en la literatura.

### **4.1 ESTRUCTURA DEL SIMULADOR**

Se creó un simulador computacional que estudia la formación de PCDD/Fs en hornos de cemento. Primeramente se identificaron los mecanismos y fuentes de emisión de PCDD/F, se simuló el proceso para identificar las variables de mayor influencia y se analizaron diferentes casos que podrían presentarse en la operación normal. La Figura 4.1 muestra la metodología seguida. Los pasos son los siguientes:

- 1) Identificar los mecanismos de reacción para las PCDD/Fs junto con las condiciones bajo las cuales se llevan al cabo.

- 2) Proponer e identificar las secciones del sistema de calcinación que puedan reunir las características más adecuadas para la formación de PCDD/Fs.
- 3) Buscar y seleccionar modelos cinéticos y termodinámicos en la literatura que se consideren más adecuados para un sistema de calcinación de una planta de cemento para evaluar la formación de PCDD/Fs. Se seleccionó el modelo propuesto por Stanmore (2002), el cual combina tanto el mecanismo de emisión por precursores como la síntesis “De Novo”.
- 4) Elaborar un código en FORTRAN para resolver el modelo.
- 5) Validar el modelo comparando los resultados contra el caso experimental de un incinerador reportado en la literatura.
- 6) Ajustar las variables del modelo para simular algunas condiciones de operación generales de una planta de cemento.
- 7) Identificar las condiciones de operación (concentraciones, temperaturas, etc.) de mayor influencia en los modelos de formación de PCDD/Fs propuestos para plantas cementeras.
- 8) Utilizar el simulador para realizar análisis de sensibilidad de diferentes escenarios que podrían presentarse en la operación normal de una planta cementera y estimar las emisiones de PCDD/Fs generadas.



**Figura 4.1 - Esquema de la metodología empleada para evaluar la formación de PCDD/Fs.**

## 4.2 MODELO CINÉTICO

El modelo que se empleó para simular la generación de PCDD/Fs fue el propuesto por Stanmore (2002). Las ecuaciones de dicho modelo se presentaron y discutieron en el Capítulo 3 y se muestran a continuación.

- Factor de frecuencia:

$$\alpha = 13.6 \times 10^{-9} \exp(-0.011C_{SO_2}) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

- Ecuaciones para las reacciones en fase heterogénea, gas-sólido, (por precursores y Síntesis “De Novo”):

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = \frac{0.38 \times 10^9 C_{Ash}}{\rho d} \left[ 0.72 \frac{\alpha P_{HCl}}{\sqrt{T}} - 3.78 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{20000}{T} X_{D/F}\right) \right] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.3 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.22 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) P_{ClPh} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$\frac{dm_{D/F}}{dt} = 0.51 \frac{\alpha P_{ClPh}}{\sqrt{T}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

- Ecuaciones para las reacciones en fase gaseosa (por precursores):

$$\frac{dm_D}{dt} = 5.0 \times 10^4 \exp\left(-\frac{12150}{T}\right) [ClPh] \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$\frac{dm_F}{dt} = 1.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{12150}{T}\right) [ClPh][ClBz] \quad (\text{Ec. 3.8})$$

$$r_{Dest} = 3 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{40000}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Estas ecuaciones representan un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs). Se manipularon las unidades de las Ecuaciones 3.2 a 3.9 para asegurar la consistencia dimensional del sistema. Se decidió mantener las unidades de  $ngNm^{-3}s^{-1}$  debido a que dentro del modelo ya están consideradas las PCDD/Fs que están adsorbidas en las cenizas y las que viajan en el gas. Las unidades que se decidieron mantener ya estaban presentes en las Ecuaciones 3.3, 3.7 y 3.8. Las Ecuaciones 3.4 a 3.6 tienen unidades  $mol \cdot m^{-2}s^{-1}$  por lo que es necesario multiplicarlas por el peso molecular promedio de las PCDD/Fs. Para esto se supuso que la mezcla tiene un valor promedio de  $380 g \cdot mol^{-1}$  (Stanmore, 2002). También es necesario multiplicarlas por la concentración de cenizas  $C_{Ash}$  ( $g \cdot Nm^{-3}$ ), por un factor de  $1 \times 10^9 ng \cdot g^{-1}$  y por el área superficial de las partículas de ceniza  $A_s$  ( $m^2 g^{-1}$ ). Las partículas se supusieron de forma esférica y su área se determinó por medio de la Ecuación 4.1, donde  $\rho$  está dada en  $kg \cdot m^{-3}$  y  $d$  en  $\mu m$ .

$$A_s = \frac{6000}{\rho d} \quad (\text{Ec. 4.1})$$
$$[\equiv] \frac{m^2}{g}$$

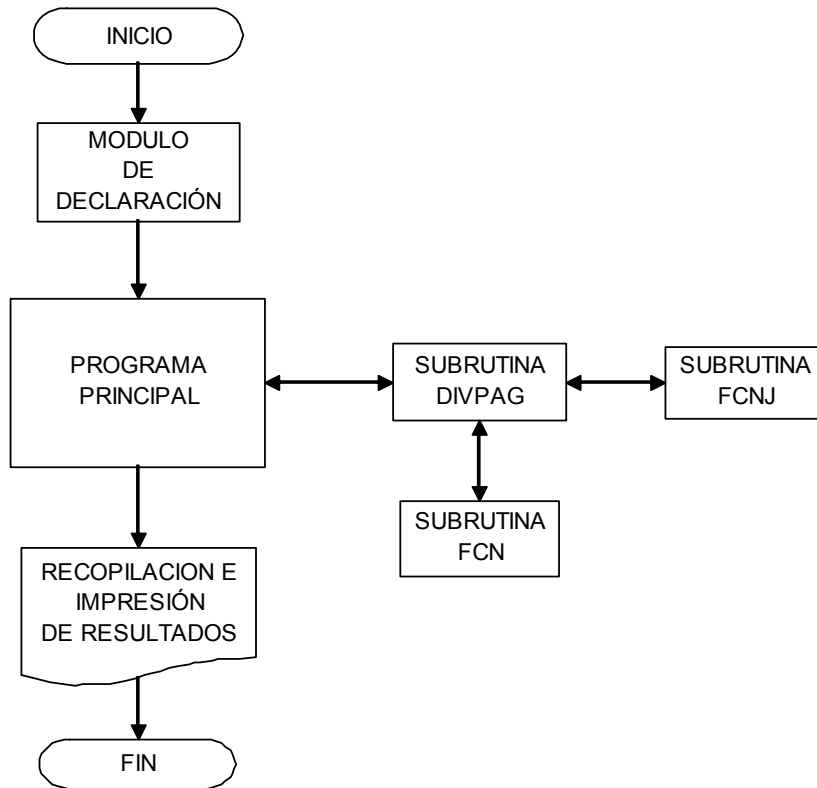
La Ecuación 3.9 tiene unidades de  $s^{-1}$ , por lo que se multiplicó por la concentración de PCDD/Fs ( $ngNm^{-3}$ ) calculada en cada tiempo  $t$  para conseguir la consistencia en las unidades. Finalmente, el término  $X_{D/F}$  ( $mol \cdot m^2$ ) en la Ecuación 3.3 se obtuvo al dividir la concentración de PCDD/Fs calculada en cada tiempo  $t$  entre la

masa molar promedio de las PCDD/Fs, el área superficial  $A_s$ , la concentración de cenizas  $C_{Ash}$  y el factor  $1 \times 10^9$  ng g<sup>-1</sup>.

En este sistema se sumaron los términos que serían representativos de cada parte de la formación de PCDD/Fs de acuerdo a su respectivo mecanismo, tal y como se explicó en el Capítulo 3. De esta forma se obtiene una sola EDO. Se compararon los valores obtenidos por las Ecuaciones 3.3 y 3.4 y se tomó el que resultara menor como representativo de ese mecanismo. Se hizo lo mismo con las Ecuaciones 3.5 y 3.6. Las Ecuaciones 3.7 y 3.8 se sumaron mientras que la Ecuación 3.9 fue restada directamente a la EDO. Se agregaron varias ecuaciones algebraicas mediante una interpolación basándose en un perfil de temperaturas previamente conocido para completar el sistema de ecuaciones. La forma en la que esta ecuación fue determinada se comentará en la Sección 4.3.

En un principio se intentó resolver el sistema de EDOs por el método de Runge-Kutta pero se obtuvieron respuestas oscilatorias. Debido a esto se sospechó que el sistema mostraba un comportamiento rígido y se decidió utilizar el método de Gear para resolver sistemas de ese tipo. Se empleó la subrutina DIVPAG de la librería de subrutinas IMSL la cual está diseñada para resolver problemas de valor inicial de sistemas rígidos de EDO utilizando el método de Gear.

En la Figura 4.2 se muestra la estructura del programa que fue escrito en FORTRAN. En el diagrama se señala la interacción entre todas las subrutinas y funciones utilizadas.



**Figura 4.2 - Esquema del Programa.**

El Módulo de Declaración posee las declaraciones necesarias para que las variables puedan interactuar entre el programa principal y la subrutina DIVPAG. Los datos de entrada pueden ser modificados desde el mismo programa principal. Los datos que se requieren ingresar son la presión del sistema (Pa), la presión parcial de HCl (Pa), la concentración de partículas ( $\text{g Nm}^{-3}$ ), su diámetro medio ( $\mu\text{m}$ ), su densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ ),

la concentración de SO<sub>2</sub> (ppm), la presión parcial de policlorofenoles (Pa), la concentración de policlorobencenos (µg Nm<sup>-3</sup>), las temperaturas inicial y final (°K) y el tiempo de residencia de los gases dentro del sistema (s).

El programa principal llama a la subrutina DIVPAG para resolver las EDOs que se encuentran en la subrutina FCN. La subrutina DIVPAG utiliza la subrutina FCN para calcular en cada intervalo de tiempo a los valores de las EDOs. El método de Gear que emplea la subrutina DIVPAG es un método iterativo de convergencia en cada paso de tiempo y necesita de la matriz de derivadas, o Jacobiano, para lograrlo. El Jacobiano de las EDOs se puede suministrar mediante la subrutina FCNJ o bien se puede utilizar la opción de DIVPAG para calcularlo de forma numérica. En este estudio utilizamos la opción numérica.

El programa principal llama a la subrutina DIVPAG en cada paso de integración que es resuelto iterando al ser un sistema no lineal. Al converger, tanto los resultados como el valor de las derivadas se imprimen y guardan en unos archivos generados por el mismo simulador.

### **4.3 OBTENCIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURAS**

Como se mencionó en la sección 4.2, se agregaron al modelo cinético varias ecuaciones algebraicas que representan al perfil de temperaturas del sistema de calcinación. Estas ecuaciones fueron obtenidas a través de un ajuste a partir de datos



previamente recopilados. Los datos fueron dividido en 3 secciones: torre precalentadora, tubería intermedia y colector de polvos.

En la torre precalentadora los datos se interpolaron empleando las temperaturas que Duda (1985) reporta como típicos para una torre de 4 etapas de ciclones sin calcinador. Las temperaturas que Duda sugiere a la salida de cada etapa se muestran en la Tabla 4.1. La Etapa I se localiza en la parte superior del precalentador mientras que la IV en la parte más baja.

**Tabla 4.1 - Temperaturas típicas a la salida de cada etapa de un precalentador de 4 etapas sin calcinador (Duda, 1985).**

ETAPAS	T <sub>salida</sub> (°C)
I	330
II	540
III	670
IV	810
Riser	1100

Utilizando el perfil típico de Duda (1985) se estimaron los tiempos de residencia de los gases en cada etapa de la torre precalentadora. Para ello fue necesario calcular el diámetro y las dimensiones características de los ciclones en cada etapa. La Ecuación 4.2 (Duda, 1985) fue utilizada para este propósito.

$$D = 0.5364 \sqrt{V^2 V_T \frac{\theta}{\Delta p}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

[=]m

Donde:

$D$  = Diámetro del ciclón (m).

$V$  = Volumen del gas que pasa por el ciclón ( $m^3/s$ ).

$V_T$  = Gravedad específica del gas a la temperatura promedio ( $kg/m^3$ ).

$\theta$  = Coeficiente para la caída de presión (110).

$\Delta p$  = Caída de presión en el ciclón (mm H<sub>2</sub>O).

Además,  $V_T$  está dado por la Ecuación 4.3 (Duda, 1985). En la Ecuación 4.3,  $V_o$  es la gravedad específica del gas a condiciones estándar<sup>1</sup> (273.15 K y 101,325 Pa) en  $kg/m^3$ ,  $T$  es la temperatura del gas ( $^{\circ}K$ ) y  $C_{Polvo}$  es la concentración de harina cruda en el gas en  $g/m^3$ . No hay que confundir la concentración de harina cruda con la concentración de cenizas. El modelo cinético considera que la primera no participa en las reacciones generadoras de PCDD/Fs mientras que la segunda es parte activa. Para calcular  $V_o$  se asumió que se alimentaba al sistema de calcinación carbón de Blair Athol, Australia con las propiedades mostradas en la Tabla 4.2.

$$V_T = V_o \frac{273}{T} + C_{Polvo} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Se consideró que se alimentaba aire estequiométrico y que se alcanzaba la combustión completa. Se asumió que un sistema de calcinación con una torre

---

<sup>1</sup> Fuente: Felder, M. y Rousseau, W., 1991. Principios elementales de los procesos químicos. Pearson Education. 2ª Ed. México, D. F., 1999.

precalentadora con las características descritas anteriormente tiene un consumo energético de 780 kcal/kg clinker (Duda, 1985). La contribución de las PCDD/Fs al flujo volumétrico total de los gases fue despreciada. El volumen del gas a condiciones estándar fue de 24.93 m<sup>3</sup>/s con un peso molecular promedio de 30.17 g mol<sup>-1</sup> para una producción de 2000 TMPD.

**Tabla 4.2 - Propiedades típicas del carbón de Blair Athol, Australia (Jenkins, 2003).**

<b>C %wt</b>	82.80%
<b>H %wt</b>	4.50%
<b>N %wt</b>	1.86%
<b>S %wt</b>	0.35%
<b>O %wt</b>	10.40%
<b>Cl %wt</b>	0.07%
<b>Ceniza %wt</b>	8.00%
<b>VCN (kcal/kg)</b>	6280
<b>Razón Aire/Comb. (masa)</b>	10.9

Para poder calcular  $D$  en la Ecuación 4.2 se tomó una caída de presión de 520 mm H<sub>2</sub>O y un porcentaje de polvo en el gas igual al 3% del total de la producción de clinker para cada etapa (Duda, 1985).

Con el diámetro del ciclón se calculó el número equivalente ( $N_e$ ) de revoluciones en el vortex exterior mediante la Ecuación 4.4.

$$N_e = \frac{1}{H} \left( L_b + \frac{L_c}{2} \right) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

En la Ecuación 4.4  $H$  es la altura del ducto de entrada al ciclón (m),  $L_b$  la longitud del cuerpo del ciclón (m) y  $L_c$  representa la longitud vertical del cono del ciclón (m). Se asumió que para un ciclón convencional la razón  $H/D$  era igual a 0.5 y que las razones  $L_b/D$  y  $L_c/D$  eran iguales a 2 (Cooper y Alley, 1986).

Una vez determinadas las dimensiones de cada ciclón, se calculó el tiempo de residencia del gas para cada etapa con la Ecuación 4.5. Para simplificar este análisis se asumió que todas las cenizas que reaccionan para formar PCDD/Fs son arrastradas por el gas independientemente de su diámetro y tendrán el mismo tiempo de residencia,  $t_{Gas}$ . Además, se asume que toda la ceniza siempre estará disponible en el sistema y se desprecia la cantidad que se integraría al clinker. En este cálculo se consideró una velocidad de los gases,  $v_{Gas}$ , de 20 m/s (Duda, 1985).

$$t_{Gas} = \frac{\pi D N_e}{v_{Gas}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

La Tabla 4.3 muestra los tiempos de residencia que se obtuvieron después de hacer el análisis descrito con anterioridad tomando en cuenta las suposiciones mencionadas. Los tiempos de residencia correspondientes a los ductos que conectan cada etapa no fueron considerados en este análisis.

En la tubería intermedia y/o acondicionamiento de gases se asumió un tiempo de residencia del gas de 7 s descendiendo hasta una temperatura de 240 °C. Para el colector

de polvos se tomaron de 3 s alcanzando una temperatura en el gas de 120 °C. Ambos pares de tiempos y temperaturas fueron considerados como típicos de una planta de cemento moderna.

**Tabla 4.3 - Resumen del cálculo de tiempos de residencia del gas en cada etapa del precalentador.**

ETAPAS	T <sub>Prom</sub> (°C)	Vol <sub>T</sub> (m <sup>3</sup> /s)	C <sub>polvo</sub> (g/m <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	D (m)	t (s)
I	435	64.65	10.74	0.42544	2.36	2.22
II	605	80.17	8.66	0.36416	2.53	2.38
III	740	92.49	7.51	0.33390	2.66	2.50
IV	955	112.12	6.19	0.29051	2.83	2.66

La Tabla 4.4 muestra el perfil de temperaturas típico para el sistema precalentador – tubería intermedia – colectores de polvo incluyendo los datos reportados por Duda (1985). El tiempo cero es la entrada a la Etapa IV del precalentador. Para este estudio se consideró que el gas no es recirculado hacia ninguna parte del proceso (ej. molinos), es decir, que todo el gas que entra a la parte baja del precalentador pasa una sola vez por todos los equipos hasta que llega a la chimenea de salida.

**Tabla 4.4 - Perfil de temperaturas global del sistema de calcinación.**

t (s)	T (°C)
0.00	1100
2.66	810
5.17	670
7.55	540
9.78	330
16.78	240
19.78	120

Una vez que se obtuvieron las temperaturas en función del tiempo de residencia se interpolaron usando modelos de tipo exponencial para obtener las ecuaciones algebraicas necesarias para el simulador de PCDD/Fs. Se decidió utilizar modelos exponenciales por considerarlos más representativos de los ciclones (Duda, 1985). Las Ecuaciones 4.6 a 4.9 representan los perfiles de temperatura en el gas correspondientes a cada Etapa de precalentamiento donde  $t$  está en segundos. Es posible suavizar matemáticamente los puntos de intersección entre las Ecuaciones 4.6 a 4.9 pero para fines prácticos de este estudio, se decidió mantenerlas como están.

Etapa I (330 a 540 °C):

$$T(t) = 2872.9e^{-0.2214t} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

[=]°C

Etapa II (540 a 670 °C):

$$T(t) = 1069.7e^{-0.0905t} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

[=]°C

Etapa III (670 a 810 °C):

$$T(t) = 991.1e^{-0.0758t} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

[=]°C

Etapa IV (810 a 1100 °C):

$$T(t) = 1100e^{-0.1149t} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

[=]°C

Para las secciones de la tubería intermedia y el colector de polvo se asumieron modelos lineales por considerarlos suficientemente representativos. Las Ecuaciones 4.10

y 4.11 muestran los modelos que mejor se ajustaron a los datos. La Figura 4.3 muestra los perfiles de las 3 secciones ajustadas.

Tubería intermedia y acondicionamiento de gases:

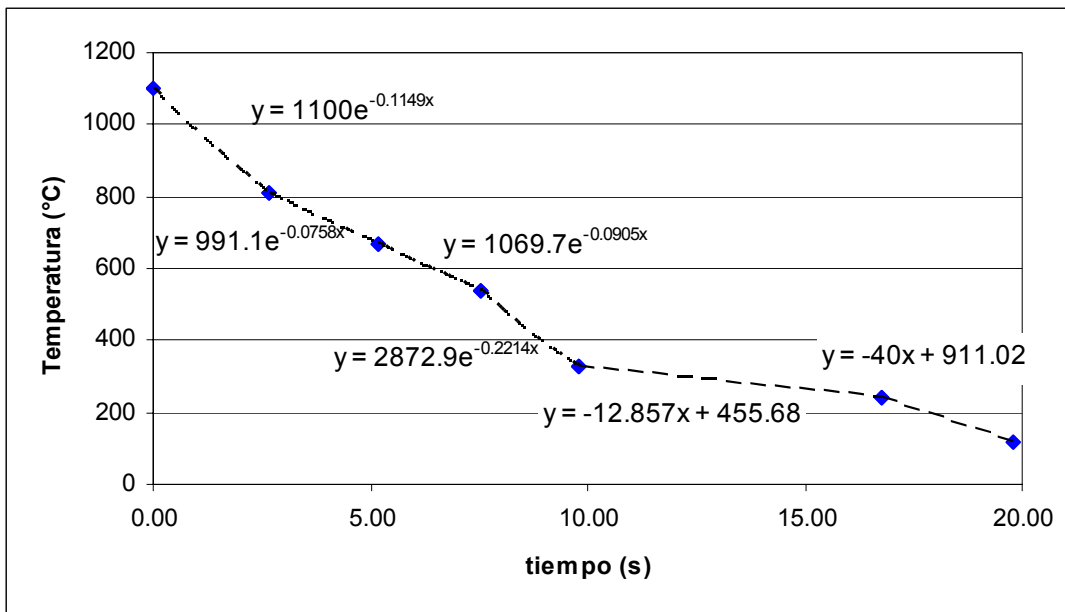
$$T(t) = -12.857t + 455.68 \quad (Ec. 4.10)$$

[=]°C

Colector de polvo:

$$T(t) = -40t + 911.02 \quad (Ec. 4.11)$$

[=]°C

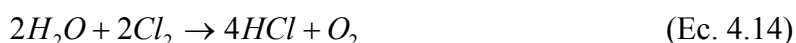


**Figura 4.3 - Perfil de temperaturas a lo largo del sistema de calcinación.**

#### **4.4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS PRECURSORES**

En el modelo cinético de formación de PCDD/F a partir de precursores se requiere conocer las concentraciones de clorobencenos, clorofenoles y del ácido clorhídrico. Estas concentraciones se obtuvieron suponiendo que las reacciones para estos compuestos son tan rápidas que llegan instantáneamente al equilibrio y el sistema es controlado por la formación de PCDD/Fs.

Se plantearon 3 reacciones de generación de compuestos precursores de PCDD/F a partir de moléculas de agua (H<sub>2</sub>O), fenol (Ph), benceno (Bz) y cloro (Cl<sub>2</sub>). Además, se sugirió al 2, 4, 6 triclorofenol (TCP) y al 1, 2, 4 triclorobenceno (TCBz) como los precursores que se forman debido a que en algunos estudios teóricos y de laboratorio los han usado para estimar emisiones de PCDD/Fs (Shaub y Tsang, 1983). Las reacciones planteadas son las siguientes:



A partir de estas reacciones se derivaron los balances molares con sus avances de reacción ( $\varepsilon$ ). A continuación se muestran los balances.

$$n_{Ph} = n_{0,Ph} - 2\varepsilon_1 \quad (\text{Ec. 4.15})$$

$$n_{Cl_2} = n_{0,Cl_2} - 3\varepsilon_1 - 3\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3 \quad (\text{Ec. 4.16})$$



$$n_{TCP} = n_{0,TCP} + 2\varepsilon_1 \quad (\text{Ec. 4.17})$$

$$n_{Bz} = n_{0,Bz} - 2\varepsilon_2 \quad (\text{Ec. 4.18})$$

$$n_{TCBz} = n_{0,TCBz} + 2\varepsilon_2 \quad (\text{Ec. 4.19})$$

$$n_{H_2O} = n_{0,H_2O} - 2\varepsilon_3 \quad (\text{Ec. 4.20})$$

$$n_{O_2} = n_{0,O_2} + \varepsilon_3 \quad (\text{Ec. 4.21})$$

$$n_{HCl} = n_{0,HCl} + 4\varepsilon_3 \quad (\text{Ec. 4.22})$$

Con las Ecuaciones 4.15 a 4.22 se plantearon las constantes de equilibrio para cada reacción. En general, las constantes de equilibrio se calculan mediante las Ecuaciones 4.23 y 4.24.

$$K_j = \frac{\left(\prod P_i^{\nu}\right)_{\text{Productos}}}{\left(\prod P_i^m\right)_{\text{Reactivos}}} \quad (\text{Ec. 4.23})$$

$$P_i = \frac{n_i P}{n_T} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

Donde:

$K_j$  = Constante de equilibrio de la reacción  $j$ .

$P_i$  = Presión parcial de la especie  $i$ .

$\nu$  y  $m$  = Coeficientes estequiométricos de la especie  $i$ .

$n_i$  = Moles de la especie  $i$ .

$P$  = Presión del sistema (atm).

$n_T$  = Moles totales en el sistema.

Por lo tanto, las constantes de equilibrio de las reacciones 4.12 a 4.14 están dadas por las Ecuaciones 4.25 a 4.27.

$$K_1 = \frac{n_{TCP}^2 n_T^3}{n_{Ph}^2 n_{Cl_2}^3 P^3} \quad (\text{Ec. 4.25})$$

$$K_2 = \frac{n_{TCBz}^2 n_T^3}{n_{Bz}^2 n_{Cl_2}^3 P^3} \quad (\text{Ec. 4.26})$$

$$K_3 = \frac{n_{HCl}^4 n_{O_2} P}{n_{H_2O} n_{Cl_2}^2 n_T} \quad (\text{Ec. 4.27})$$

En las Ecuaciones 4.25 a 4.27 los moles totales,  $n_T$ , consideran también a los gases de combustión que actuarían como inertes en el equilibrio que se planteó.

Para calcular las respectivas constantes de equilibrio fue necesario integrar la ecuación de Van't Hoff (Ec. 4.28). Los Cp necesarios para calcular los  $\Delta H$  fueron obtenidos de Saito y Fuwa (2000) y de Smith et al. (1997).

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{Ec. 4.28})$$

Recordando que los  $\Delta Cp$  se calculan por la Ec. 4.29, la Ecuación 4.28 se integra y se incluyen los respectivos  $\Delta Cp$  obteniéndose la Ecuación 4.30.

$$\Delta Cp_i = \left( \sum v_{j,i} Cp_j \right)_{\text{Pr oductos}} - \left( \sum v_{j,i} Cp_j \right)_{\text{Re activos}} \quad (\text{Ec. 4.29})$$

$$\ln K_i = \frac{1}{R} \left[ \Delta a_i \ln T + \frac{\Delta b_i}{2} T + \frac{\Delta c_i}{6} T^2 + \frac{\Delta d_i}{2T^2} - \frac{(\Delta H_i^0 + J_{0,i})}{T} \right] + I_{0,i} \quad (\text{Ec. 4.30})$$

Donde:

$\nu_{j,i}$  = Coeficiente estequiométrico de la especie  $j$  en la reacción  $i$ .

$K_i$  = Constante de equilibrio de la reacción  $i$  (adimensional).

$R$  = Constante de los gases ( $8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ ).

$\Delta a_i, \Delta b_i, \Delta c_i, \Delta d_i$  = Coeficientes del  $\Delta C_p$  de la reacción  $i$  (adimensional).

$T$  = Temperatura del sistema ( $^\circ\text{K}$ ).

$\Delta H_i^0$  = Calor de formación estándar de la reacción  $i$  ( $\text{J/mol}$ ).

$J_{o,i}, I_{0,i}$  = Constantes de integración.

Para resolver las ecuaciones de equilibrio, se planteó el problema como uno de optimización, es decir, se minimizó una función objetivo. Para esto se preparó otro código en FORTAN usando la subrutina DLCONF de la librería IMSL. Esta subrutina emplea el algoritmo diseñado por Powell (1989) para optimización de una función objetivo general no lineal con restricciones lineales. Las Ecuaciones 4.31 a 4.33 fueron obtenidas después del reacomodo de las Ecuaciones 4.25 a 4.27 con el fin de construir la función objetivo. Se incluyeron las Ecuaciones 4.15, 4.16, 4.18 y 4.20 en forma de desigualdades para emplearlas como restricciones dentro del problema de optimización y así obtener una solución consistente. El problema a optimizar está dado por la Ecuación 4.34.

$$f_1 = n_{TCP}^2 n_T^3 - n_{Ph}^2 n_{Cl_2}^3 P^3 K_1 = 0 \quad (\text{Ec. 4.31})$$

$$f_2 = n_{TCBz}^2 n_T^3 - n_{Bz}^2 n_{Cl_2}^3 P^3 K_2 = 0 \quad (\text{Ec. 4.32})$$

$$f_3 = n_{HCl}^4 n_{O_2} P - n_{H_2O} n_{Cl_2}^2 n_T K_3 = 0 \quad (\text{Ec. 4.33})$$

$$\min f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 \quad (\text{Ec. 4.34})$$

$$\text{s. a.} \quad 2\varepsilon_1 \leq n_{0,Ph}$$

$$3\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 \leq n_{0,Cl_2}$$

$$2\varepsilon_2 \leq n_{0,Bz}$$

$$2\varepsilon_3 \leq n_{0,H_2O}$$

$$\varepsilon_1 \geq 0$$

$$\varepsilon_2 \geq 0$$

$$\varepsilon_3 \geq 0$$

Con los avances de reacción que se obtienen al resolver el equilibrio de los precursores para cada temperatura, se puede conocer el perfil de concentración de los mismos a lo largo del tiempo. Estas concentraciones se emplean a su vez para estimar la cantidad de PCDD/F que se forman y poder tener un perfil más real de las mismas.

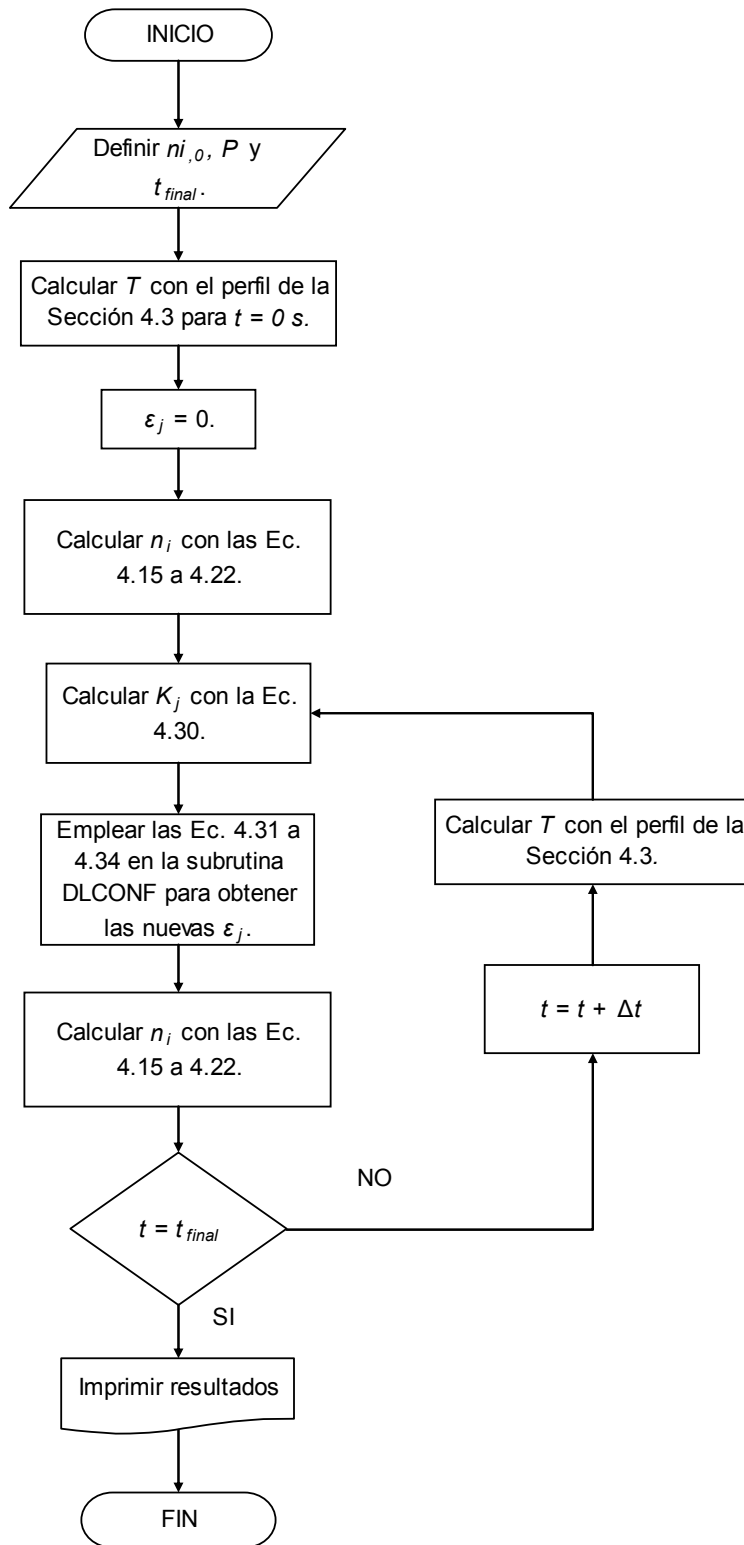
El algoritmo que se planteó para obtener los perfiles de precursores a partir de las Ecuaciones 4.31 a 4.34 es el que se muestra en la Figura 4.4.

## **4.5 VALIDACIÓN DEL SIMULADOR**

Siguiendo la metodología mostrada en la Figura 4.1, el siguiente paso en este estudio fue utilizar un caso previamente seleccionado para validar el funcionamiento del

simulador. El caso que fue seleccionado fue el de un incinerador de residuos coreano que forma parte de una recopilación de pruebas de emisiones presentadas por Shin et al. (1999). Este incinerador fue simulado a su vez por Stanmore (2002). Las condiciones de operación del incinerador que propuso Stanmore se resumen en la Tabla 4.5.

En la Tabla 4.5,  $P_{HCl}$  es la presión parcial de ácido clorhídrico,  $C_{Ash}$  es la concentración de cenizas,  $d$  es el diámetro de partícula,  $\rho$  es la densidad de las partículas de ceniza,  $C_{SO_2}$  es la concentración de dióxido de azufre y  $PM_{PCDD/F}$  representa el peso molecular promedio de las PCDD/F. Stanmore (2002) asumió una razón de masa de PCDD/F a masa de I-EQT de 100. Algunas otras variables importantes dentro del modelo tuvieron que ser propuestas considerándolas típicas de incineradores debido a que Stanmore no las definió claramente en su ejemplo. Las variables propuestas fueron la presión parcial de clorofenoles ( $P_{ClPh} = 2.24$  Pa) y la concentración de clorobencenos ( $[ClBz] = 20 \mu g Nm^{-3}$ ). En este caso, las concentraciones de precursores y del HCl se consideraron constantes. El perfil de temperaturas era burdamente conocido por lo que se supuso lineal con una temperatura inicial de 900 °C y una final de 290 °C a lo largo de 6 s de tiempo de residencia. Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los perfiles obtenidos de concentraciones de PCDD/F y de velocidades netas de formación de PCDD/F a lo largo del tiempo.



**Figura 4.4 - Algoritmo para calcular el perfil de compuestos precursores.**

**Tabla 4.5 - Parámetros empleados por Stanmore (2002) para simular un incinerador coreano.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
$P_{HCl}$	30	Pa
$C_{Ash}$	0.5	$g\ Nm^{-3}$
$d$	25	$\mu m$
$\rho$	2000	$kg\ m^{-3}$
$C_{SO_2}$	174.265	ppm
$PM_{PCDD/F}$	380	$g\ mol^{-1}$

Se puede observar en la Figura 4.5 que se alcanza una concentración de PCDD/F de  $4.9\ ng\ I-EQT\ Nm^{-3}$ . Stanmore (2002) reporta un valor aproximado de  $4.2\ ng\ I-EQTNm^{-3}$  como concentración final. El valor reportado por nuestro simulador resulta ser muy aproximado al de Stanmore y por lo tanto se considera que el programa puede ser validado para este contexto. El dato experimental del incinerador en cuestión fue de aproximadamente  $2.771\ ng\ I-EQT\ Nm^{-3}$  (Shin et al. 1999). La diferencia entre los valores simulados y el experimental se puede atribuir a las limitantes de los métodos numéricos empleados o inclusive a posibles mediciones imprecisas en el incinerador. Esta concentración obtenida nos da nociones de los órdenes de magnitud que tendrían las emisiones de incineradores pero debe tomarse con reserva si se desea extrapolar el resultado directamente a plantas de cemento.

En la Figura 4.6 se observa que la velocidad neta de formación de PCDD/F aumenta conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo de  $289ngNm^{-3}s^{-1}$  aproximadamente a  $420\ ^\circ C$ , lo cual es congruente con lo encontrado en la literatura acerca de las temperaturas que promueven la formación de PCDD/F como se indica en la Sección 3.1.

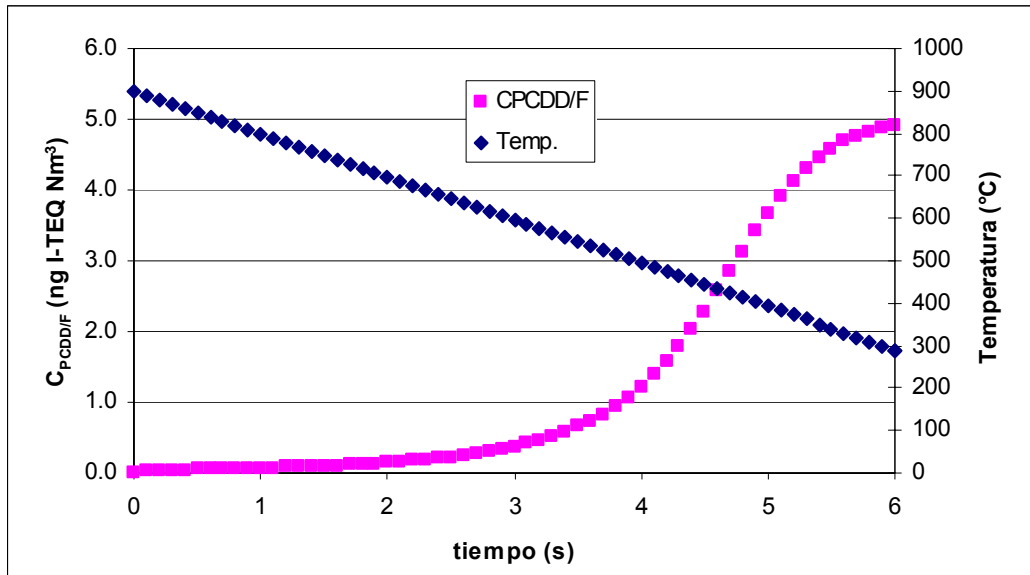


Figura 4.5 - Perfil de concentraciones de PCDD/F para un incinerador coreano.

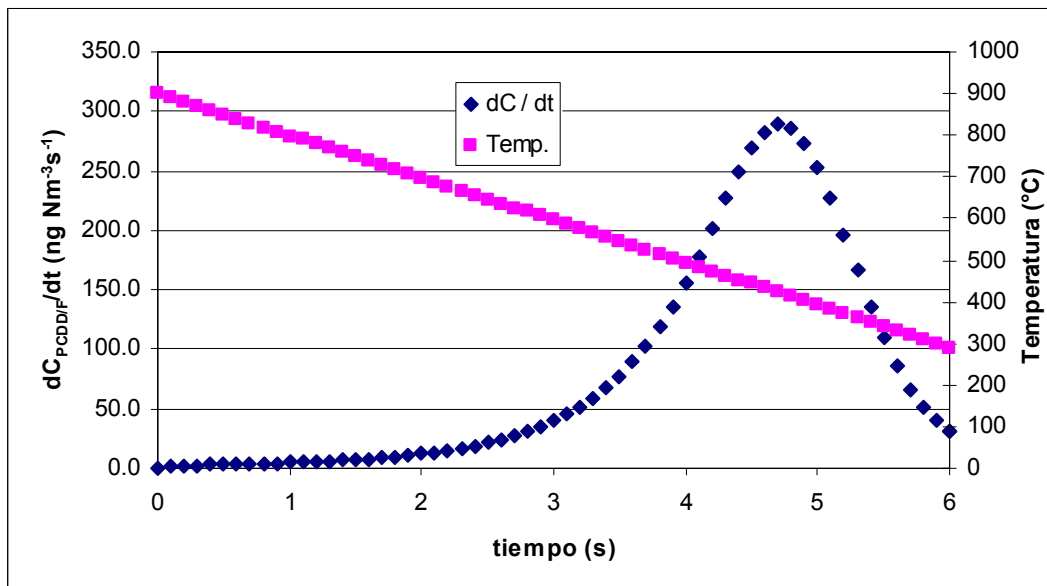


Figura 4.6 - Perfil de vel. netas de formación de PCDD/F para un incinerador coreano.



## **5 ANÁLISIS DE FORMACIÓN DE PCDD/F EN PLANTAS DE CEMENTO**

Se decidió correr la simulación bajo dos esquemas. El primero considerando a las concentraciones de compuestos precursores y de HCl como constantes a lo largo de todo el tiempo de residencia. En el segundo esquema se añadió el análisis termodinámico que se explicó en la sección 4.4. Para ambos esquemas se analizaron diferentes variables pero se empleó el mismo perfil de temperaturas que se señala en la sección 4.3.

En el primer esquema se analizó el impacto que tienen el perfil de temperaturas, el diámetro de partícula y la concentración de SO<sub>2</sub> sobre la formación de PCDD/Fs. En el segundo esquema se estudió el impacto en las PCDD/Fs del contenido de Cl dentro del combustible que se alimenta al proceso.

### **5.1 SIMULACIÓN CON PRECURSORES CONSTANTES**

El caso que se estudió bajo este esquema fue construido utilizando el mismo flujo volumétrico que se obtuvo al calcular el perfil de temperaturas de la Sección 4.3. Bajo este esquema, el flujo fue considerado constante. Usando los datos del combustible de la Tabla 4.2 y bajo las mismas consideraciones de consumo energético del sistema de la Sección 4.3, se calculó una concentración de cenizas de 7.72 g Nm<sup>-3</sup>.

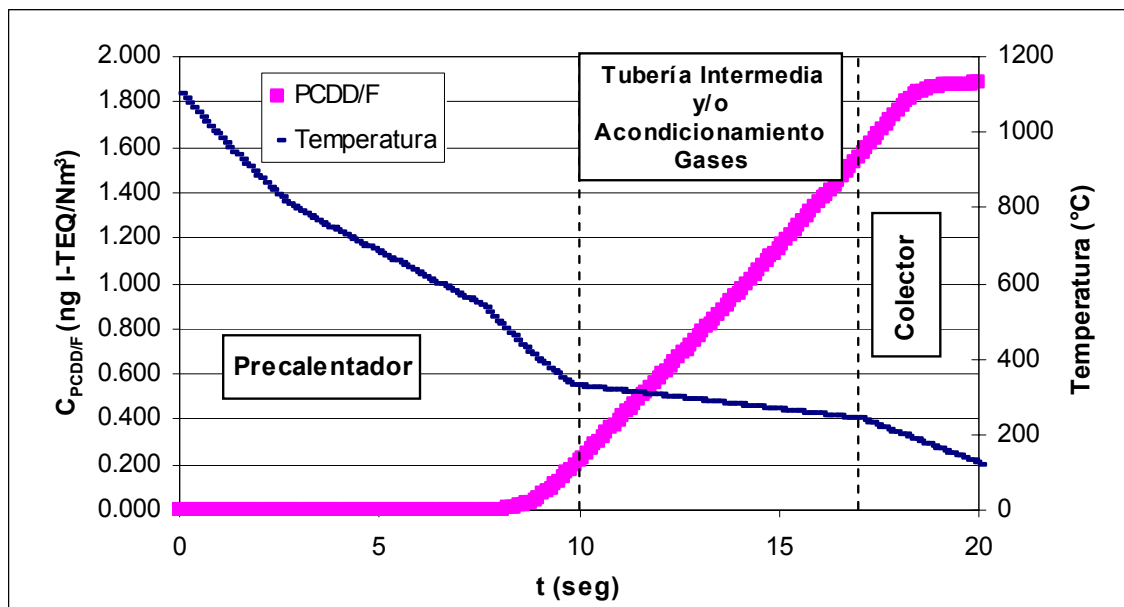
Además, para poder simular la formación de PCDD/F bajo este esquema, fue necesario buscar información acerca de las concentraciones de compuestos precursores en las emisiones de una planta de cemento. Cape y Gossman (1997) realizaron análisis de los gases de chimenea de una serie de pruebas que se llevaron al cabo en una cementera bajo diferentes condiciones de operación. Ellos reportan las concentraciones de varios compuestos orgánicos e inorgánicos y entre ellos algunos que son considerados precursores de PCDD/F. La Tabla 5.1 muestra las concentraciones de los compuestos que fueron escogidos de los datos de Cape y Gossman (1997).

**Tabla 5.1 - Concentraciones de compuestos precursores seleccionados de las pruebas realizadas por Cape y Gossman (1997).**

Compuesto	Concentración ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )			
	1er. Día	2do. Día	3er. Día	Promedio
2, 4, 6 Triclorofenol	9.05	3.49	3.95	5.497
2, 4 Diclorofenol	4.71	1.3	2.78	2.93
2, 4, 5 Triclorofenol	0.56	0.228	0.255	0.348
Total Clorofenoles =				8.775
1, 3 Diclorobenceno	1.52	0.435	1.67	1.208
1, 2, 4 Triclorobenceno	1.43	0.485	0.805	0.907
1, 2 Diclorobenceno	0.72	0.366	0.472	0.519
1,4 Diclorobenceno	0.374	0.237	0.327	0.313
Total Clorobencenos =				2.947

De la Tabla 5.1 se emplearon la suma de los promedios de las pruebas hechas durante los tres días para los clorofenoles y clorobencenos dando  $8.775$  y  $2.947 \mu\text{g Nm}^{-3}$ , respectivamente. El flujo másico promedio de HCl fue extraído también de los datos de Cape y Gossman (1997), el cual se tomó como  $44 \text{ lb/h}$  y es equivalente a una presión parcial de  $14.26 \text{ Pa}$  de acuerdo al flujo volumétrico asumido y a una presión total de  $101,325 \text{ Pa}$ . El diámetro y la densidad de las cenizas que se emplearon fueron los

mismos que empleó Stanmore (2002). Estos fueron considerados como típicos de una planta de cemento. Se asumió que todo el SO<sub>2</sub> provenía del combustible y se calculó su concentración con los datos de la Tabla 4.2 dando un valor de 261.75 ppm. Este valor resulta ser alto para un horno de cemento típico debido a que no se está considerando el ciclo natural de volátiles y su interacción con el clinker y la harina cruda. Para este estudio se decidió conservar este valor suponiendo que todo el SO<sub>2</sub> estará disponible para intervenir en la formación de PCDD/Fs. Con esto se podría pensar que la concentración final de PCDD/Fs que se estime sería subcalculada pero creemos que el resultado será equilibrado con la suposición que se hizo en la Sección 4.3 acerca de la ceniza disponible. Finalmente, al igual que en la sección 4.5, la razón de masa de PCDD/F a masa de I-EQT fue asumida como 100. La Figura 5.1 muestra el perfil obtenido con nuestro simulador bajo las condiciones antes descritas.

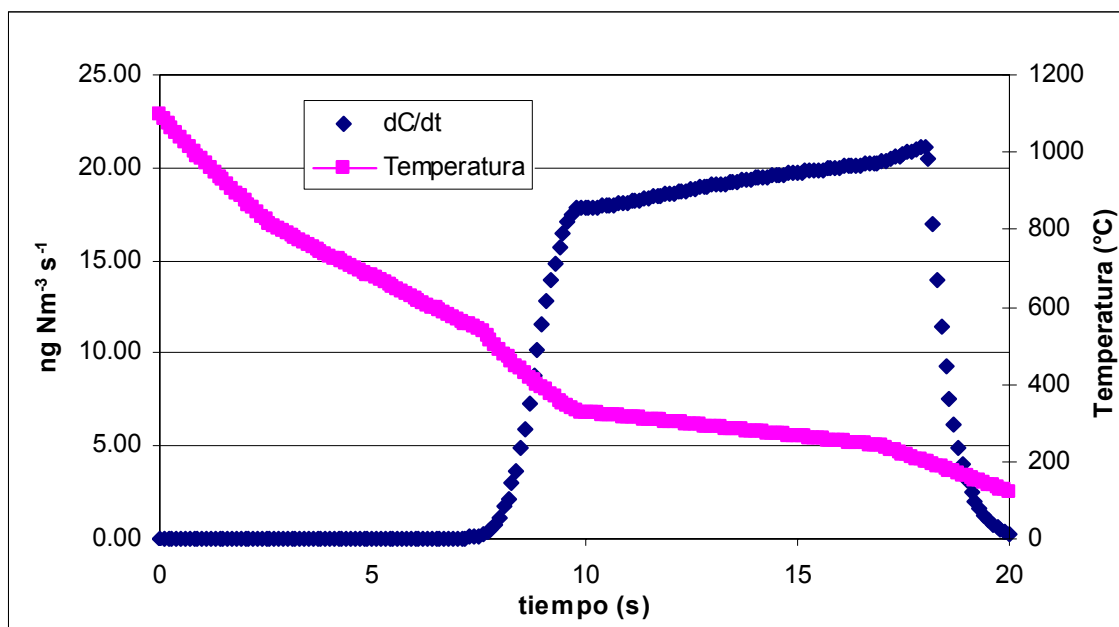


**Figura 5.1 - Perfil de PCDD/F generado para el esquema de precursores constantes.**

En la Figura 5.1 se observa que se alcanza una concentración final de PCDD/F de 1.881 ng I-EQT Nm<sup>-3</sup>. Para las condiciones de este caso, las altas temperaturas que hay en el precalentador parecen evitar la generación de PCDD/F pero conforme baja la temperatura, la concentración de PCDD/F aumenta significativamente. La sección de acondicionamiento de gases parece contribuir de una forma importante a la formación de PCDD/F ya que solo en esa sección la concentración aumenta de 0.215 a casi 1.555 ng I-EQT Nm<sup>-3</sup>. Esto se debe a que la temperatura de los gases se mantiene por un tiempo considerable (7 s) a aproximadamente 300 °C. Como se señaló en la sección 3.1, esta temperatura está dentro del rango que promueve la formación de PCDD/F.

Para corroborar esta información se decidió graficar la velocidad neta de formación de las PCDD/F para este caso contra el tiempo de residencia. La Figura 5.2 muestra el perfil obtenido.

En la Figura 5.2 se puede observar que, en este caso, la velocidad de formación de PCDD/F alcanza un máximo a alrededor de los 200 °C y que a temperaturas superiores a 500 °C es casi cero. Contrario a lo que se hubiera esperado, la sección del colector de polvos no contribuyó tanto a la concentración final de PCDD/F. Esto se puede atribuir a que el tiempo de residencia es menor al de las otras dos secciones y a que el modelo que se empleó no toma en cuenta la carga de cenizas que se encontraría acumulada en el interior del colector durante la operación normal de la planta. Esta carga contribuiría a la formación de PCDD/Fs al dar mayor número de sitios de reacción.

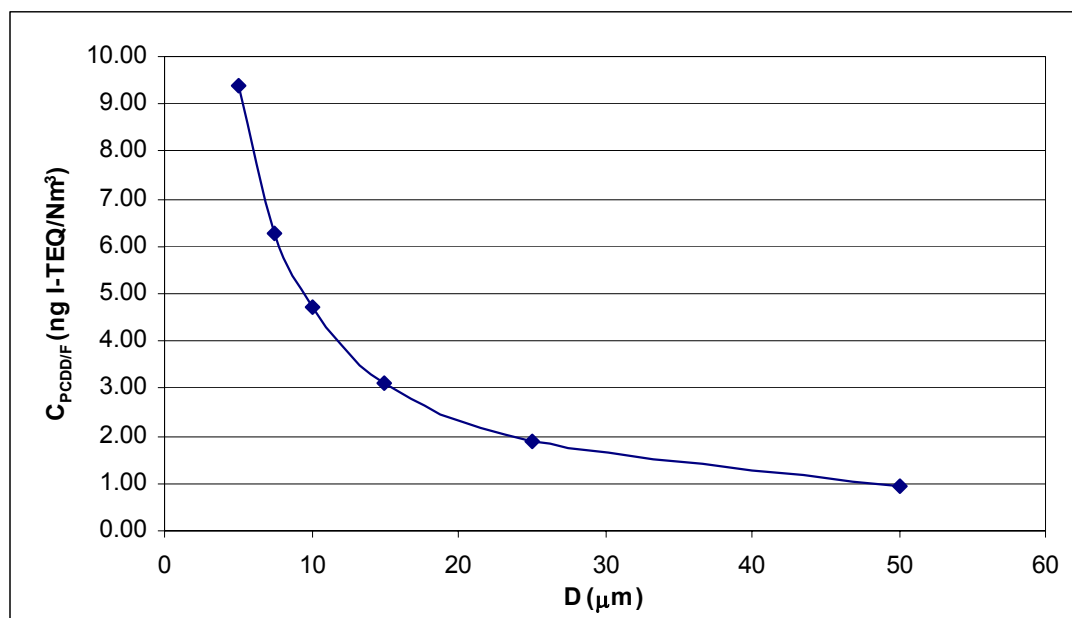


**Figura 5.2 - Perfil de velocidad neta de formación de PCDD/F vs. tiempo para el esquema de precursores constantes.**

Estas observaciones nos indican la importancia que tienen tanto el perfil de temperaturas como el tiempo de residencia en las estrategias que habría que idear para reducir o evitar la formación de PCDD/F. Claramente se observa que habría que enfriar el gas de salida lo más rápido que sea posible dentro de los estándares del proceso de producción de cemento.

Por otro lado, se decidió también analizar la influencia del diámetro de partícula y su impacto en la formación de PCDD/F. Se corrió la simulación bajo las mismas condiciones que la anterior pero para los diámetros de partícula de 5, 7.5, 10, 15, 25 y 50  $\mu\text{m}$  para cubrir el rango que se considera típico de una planta de cemento. Es importante señalar que en este estudio se tomó como simplificación de considerar el mismo tiempo

de residencia para todas las partículas independientemente de su diámetro. Esto puede variar con datos de campo. Las concentraciones a la salida del colector fueron graficadas contra el diámetro de partícula y se muestran en la Figura 5.3.

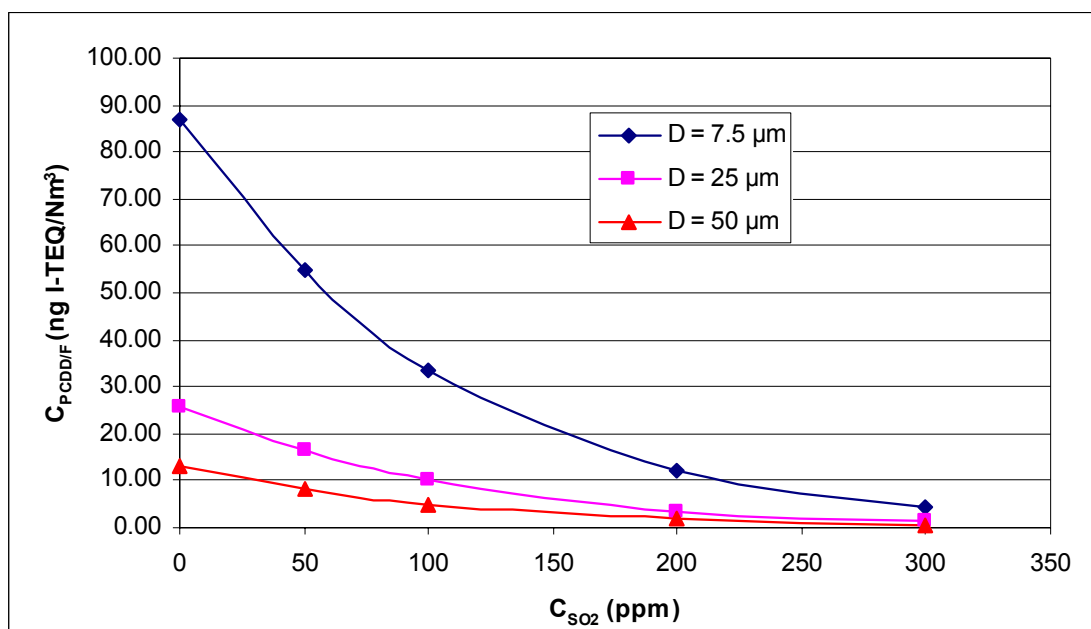


**Figura 5.3 - Concentración de PCDD/F vs. diámetro de partícula para el esquema de precursores constantes.**

Se observa en la Figura 5.3 que conforme aumenta el diámetro de partícula, la concentración de PCDD/F se reduce significativamente. Esto es un comportamiento que ya era esperado debido a que una partícula de menor diámetro posee una mayor área superficial por gramo para proporcionar sitios de reacción que una de diámetro más grande.

Otra variable que se analizó fue la influencia del SO<sub>2</sub> ya que este compuesto compite por los sitios de reacción de las cenizas y puede contribuir a reducir la

generación de PCDD/F. Para este análisis se construyeron 3 curvas para diámetros de partícula de 7.5, 25 y 50  $\mu\text{m}$ . La Figura 5.4 muestra el comportamiento de la concentración de PCDD/F a la salida del colector de polvos contra la concentración de  $\text{SO}_2$ .



**Figura 5.4 - Concentración de PCDD/F vs. concentración de  $\text{SO}_2$  en el esquema de precursores constantes.**

Al comparar la Figura 5.3 con la 5.4 se observa que la formación de PCDD/F es menos sensible a la concentración de  $\text{SO}_2$  que al diámetro de partícula. Las PCDD/F son monotónicamente descendentes pero con un decremento mucho más rápido para diámetros de partícula pequeños. Esto sugiere que el  $\text{SO}_2$  es más efectivo como inhibidor de PCDD/Fs con las cenizas finas. Esto es un comportamiento esperado ya que dentro de las ecuaciones del modelo que se empleó, la  $C_{\text{SO}_2}$  está relacionada con el

factor de frecuencia  $\alpha$  mediante la Ecuación 3.2. Este factor  $\alpha$  representa la frecuencia con la que una molécula de SO<sub>2</sub> ocupa un sitio de reacción en la partícula en lugar de una molécula de precursor de PCDD/F. Entre mayor sea la concentración de SO<sub>2</sub> menor será la cantidad de sitios disponibles para que los compuestos precursores generen PCDD/Fs y entre menor sea el diámetro, mayor será el área superficial por unidad de peso de las cenizas.

## **5.2 SIMULACIÓN CON PRECURSORES VARIABLES**

Bajo el esquema de precursores variables fue necesario partir la simulación en dos partes. La primera consistió en obtener los perfiles de los compuestos precursores a lo largo de todo el sistema de calcinación. En la segunda, los perfiles de precursores son alimentados al simulador de PCDD/Fs para estimar las concentraciones de las mismas. Se decidió calcular las concentraciones de equilibrio por separado porque asumimos que la cantidad que reaccionaría de ellos para formar PCDD/F sería muy pequeña en comparación con la cantidad que habría al equilibrio en cada instante de tiempo.

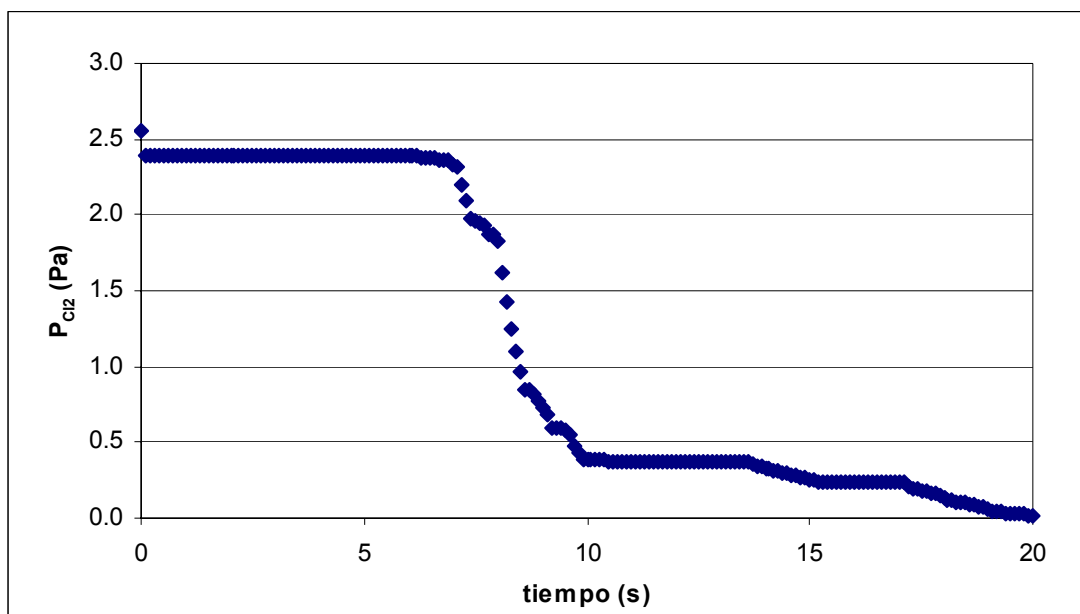
### **Cálculo de Precursores al Equilibrio.**

En el esquema de precursores variables que se discutió en la Sección 4.4 se propuso el equilibrio de las reacciones de formación de clorofenoles, clorobencenos y HCl. Se asumió que se alimenta como combustible carbón de Blair Athol, Australia, cuyas características típicas se muestran en la Tabla 4.2 (Jenkins, 2003). Se planteó que

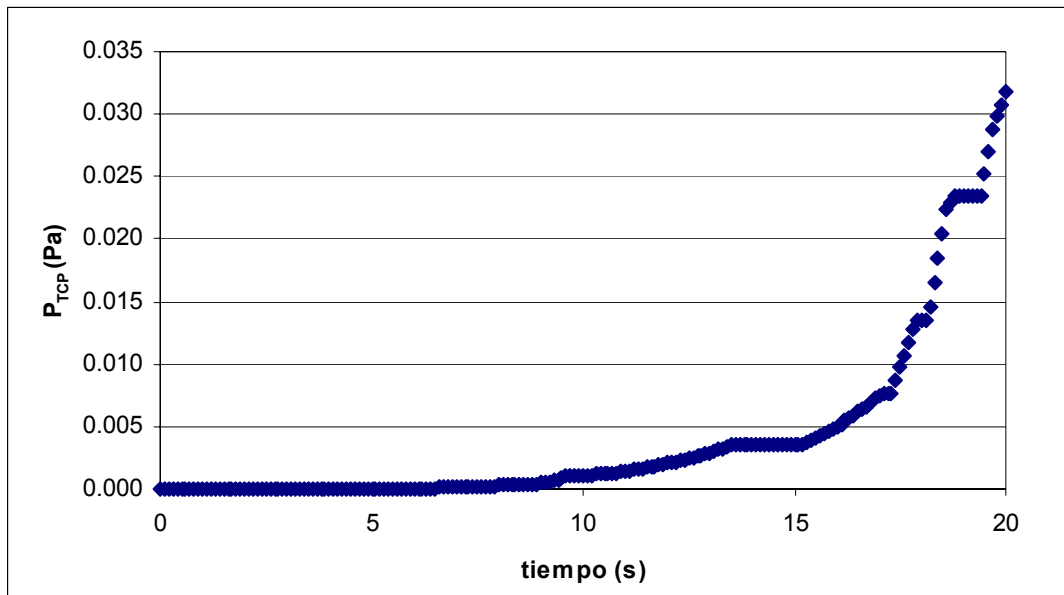


ocurría una combustión completa del carbón y que todo el Cl y el S inicialmente formaban  $\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Además se propuso que existían 0.05 moles iniciales de Ph y 0.05 moles iniciales de Bz. Para calcular el consumo de combustible se asumió que había una producción de 2000 TMPD de clinker y existía una torre de 4 etapas de precalentamiento sin calcinador con un consumo energético total de 780 kcal/kg de clinker (Duda, 1985).

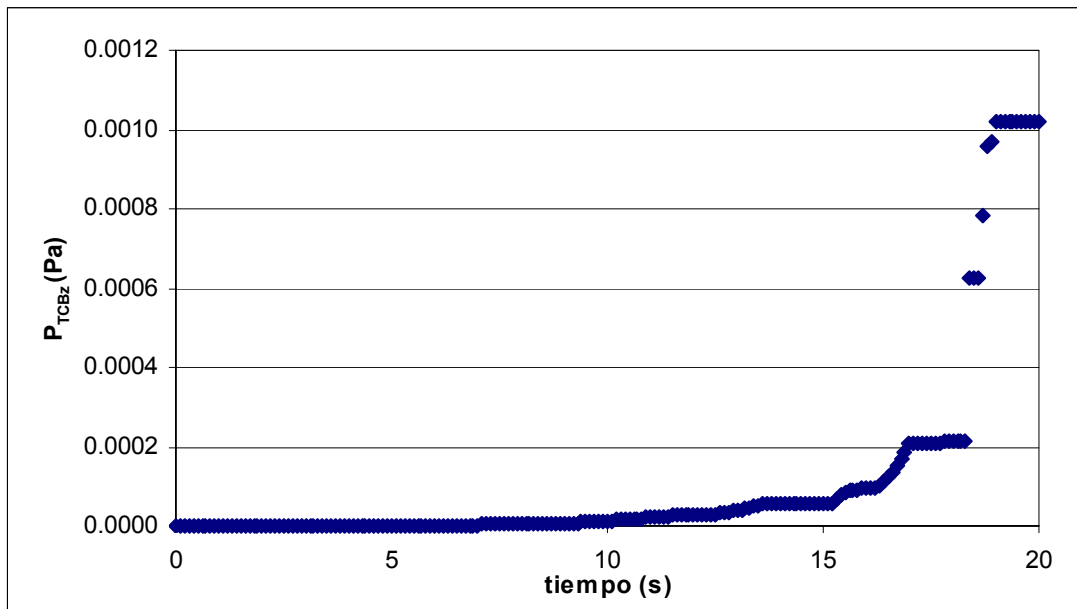
Con los datos de la Tabla 4.2 se resolvió el equilibrio químico siguiendo el perfil de temperaturas propuesto en la sección 4.3. De esta forma se obtuvo una matriz de datos que contenía el perfil de moles de TCP, TCBz y HCl a lo largo de todo el sistema de reacción. La Figura 5.5 el perfil de  $\text{Cl}_2$  para estas condiciones debido a que los precursores se forman a partir de este compuesto y las Figuras 5.6 a 5.8 muestran los perfiles generados de precursores.



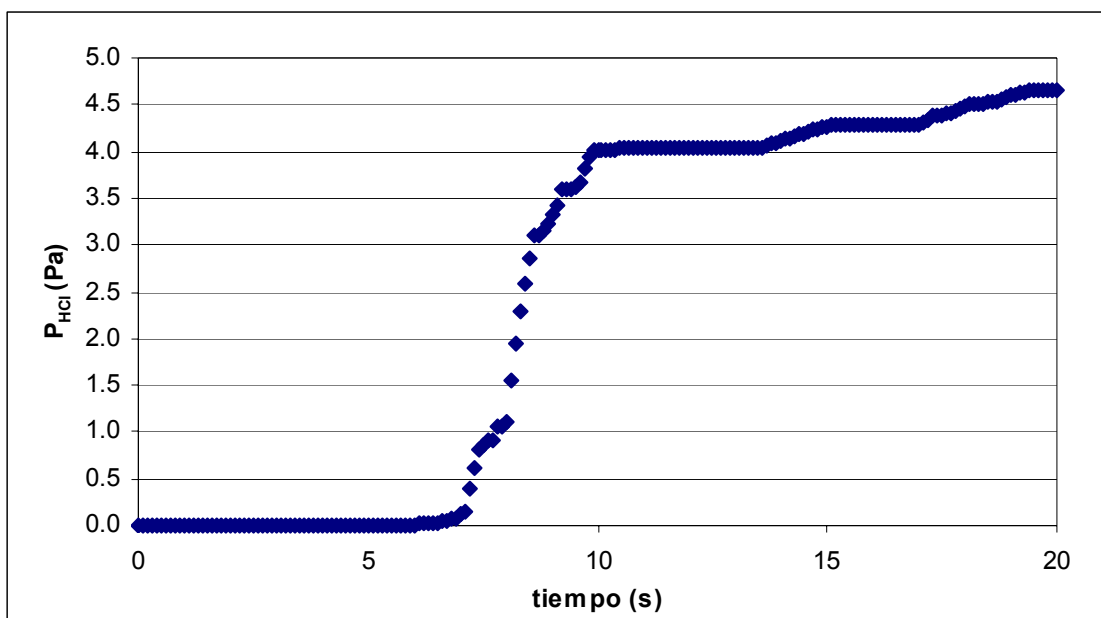
**Figura 5.5 - Perfil de presión parcial de  $\text{Cl}_2$  vs. tiempo en el esquema de precursores variables.**



**Figura 5.6 - Perfil de presión parcial de TCP vs. tiempo en el esquema de precursores variables.**



**Figura 5.7 - Perfil de presión parcial de TCBz vs. tiempo para el esquema de precursores variables.**



**Figura 5.8 - Perfil de presión parcial de HCl vs. tiempo en el esquema de precursores variables.**

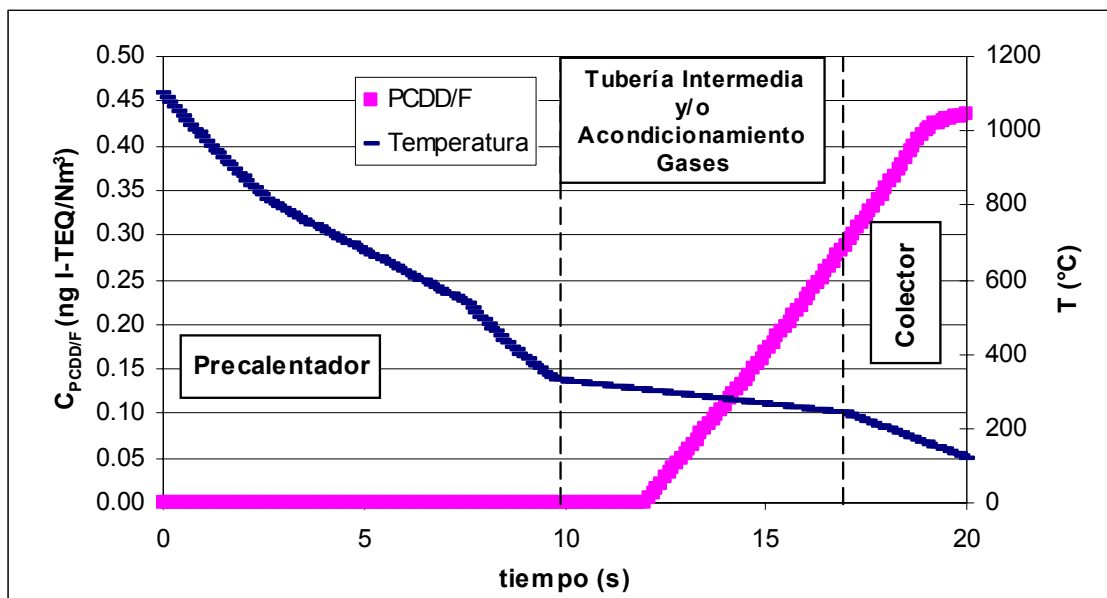
Al analizar la Figura 5.5, se observa que la cantidad de Cl<sub>2</sub> comienza a disminuir rápidamente a partir de 7 s cuando se alcanza una temperatura de alrededor de 570 °C. Una vez que se alcanzan 10 s de tiempo de residencia y los gases entran a la sección de tubería intermedia y/o acondicionamiento de gases, la cantidad disponible de Cl<sub>2</sub> continúa disminuyendo pero con una velocidad marcadamente menor. Este comportamiento coincide con el que muestra la Figura 5.8 para el HCl pero a la inversa, es decir, la generación de HCl comienza a partir de 7 s y después de 10 s la velocidad a la que se forma es menor que al principio. El perfil de las Figuras 5.6 y 5.7 es más o menos similar entre sí para el TCP y el TCBz respectivamente. Ambos comienzan a tener una generación apreciable después de 10 s cuando alcanzan una temperatura de aproximadamente 330 °C y aumentan su velocidad de formación marcadamente a los 17

s cuando llegan a una temperatura de alrededor de 230 °C. El TCP se forma en mayor cantidad que el TCBz a pesar que la cantidad molar de fenol y benceno que existía al inicio era la misma y que estequiométricamente las dos reacciones son similares. Esto se debe a que la reacción de formación de TCP se ve favorecida con respecto a la de TCBz para las condiciones de temperatura y presión a lo largo de todo el sistema.

De acuerdo a las secciones en que dividimos el sistema calcinación y al perfil de temperaturas que se propuso, la Figura 5.8 indica que el HCl se forma principalmente en la segunda mitad de la torre precalentadora. Las Figuras 5.6 y 5.7 indican que el TCP y el TCBz comienzan a formarse en la tubería intermedia y en la sección de acondicionamiento de gases, alcanzando una velocidad mayor de formación en el colector de polvos. Es importante señalar que las cantidades que se forman de HCl, TCBz y TCP difieren entre sí en varios órdenes de magnitud. Una razón a la que se le atribuye es que las cantidades de Ph y Bz disponibles son muy pequeñas en comparación con las que habría disponible de H<sub>2</sub>O y Cl<sub>2</sub> para generar HCl. Otra razón es que la reacción de formación de HCl es favorecida a temperaturas más altas que las de formación de TCP y TCBz y por lo tanto permanece en un rango de temperaturas propicio durante más tiempo. Otro aspecto que hay que recalcar es que este comportamiento es función del perfil de temperaturas que se propuso. Para un perfil diferente de temperatura la formación de los precursores podría seguir un patrón diferente.

**Cálculo de Concentraciones de PCDD/Fs.**

La matriz que se generó con los datos de los precursores (Apéndice A) fue alimentada al simulador de PCDD/F y se obtuvo el perfil mostrado en la Figura 5.9.



**Figura 5.9 - Perfil de PCDD/Fs para el esquema de precursores variables.**

A diferencia del caso presentado en la Figura 5.1, la generación importante de PCDD/F comienza después que los gases salieron del precalentador y ya tenían alrededor de 2 s en la tubería intermedia donde había una temperatura de 300 °C aproximadamente. La concentración final alcanzada en este caso fue de 0.434 ng I-EQT Nm<sup>-3</sup>, alrededor de cuatro veces menor que en el caso de precursores constantes. Esto es interesante porque para el caso presentado en la Figura 5.9, las presiones y concentraciones alcanzadas al final de los 20 s de tiempo de residencia son  $P_{HCl}$  de 4.652 Pa, una  $P_{TCP}$  de 0.0317 Pa y una  $C_{TCBz}$  de 73.16 µg Nm<sup>-3</sup>. Mientras que en el caso

de precursores constantes se utilizaron una  $P_{HCl}$  de 14.26 Pa, una  $P_{TCP}$  de  $1.186 \times 10^{-4}$  Pa y una  $C_{TCBz}$  de  $2.947 \mu\text{g Nm}^{-3}$ . Como los tres parámetros varían entre sí, se decidió correr tres simulaciones en el esquema de precursores constantes con los mismos parámetros que las del caso presentado en la Sección 5.1 pero variando la  $P_{HCl}$ , la  $P_{TCP}$  y la  $C_{TCBz}$  en cada caso. Esto con el propósito de aislar la influencia de cada variable y determinar cuál o cuáles tienen mayor impacto sobre las PCDD/Fs. La Tabla 5.2 muestra los resultados de las 3 simulaciones comparadas con el caso de la Sección 5.1. Los tres parámetros fueron puestos en las mismas unidades para poder compararlos más fácilmente entre sí.

**Tabla 5.2 - Resultados de la comparación del impacto del HCl, TCP y TCBz.**

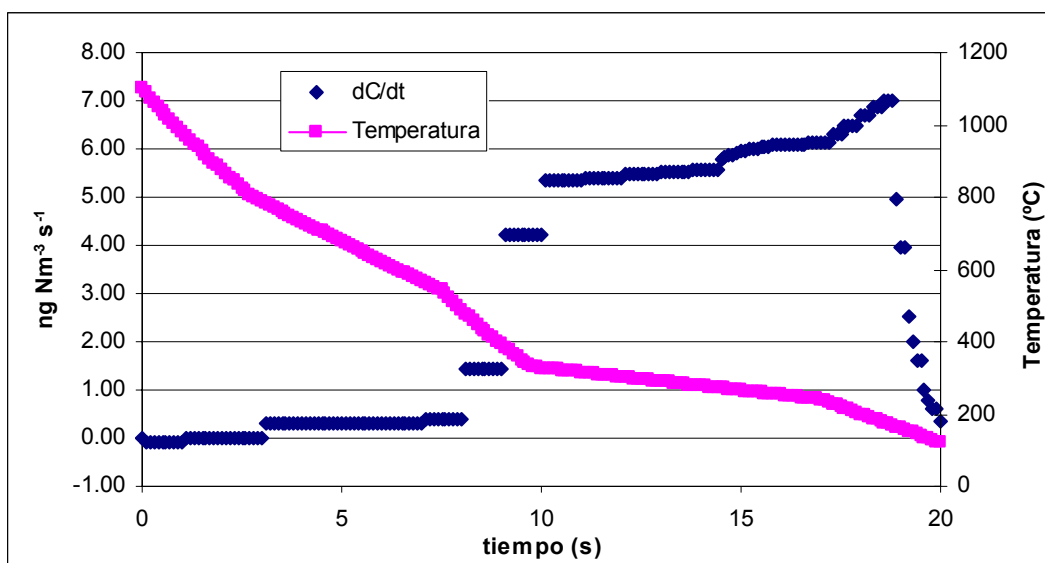
$C_{HCl}$ ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )	$C_{TCP}$ ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )	$C_{TCBz}$ ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )	$C_{PCDD/F}$ (ng I-EQT $\text{Nm}^{-3}$ )
1.592E+05	6.762	2.947	1.881
1.592E+05	1.801E+03	2.947	1.914
1.592E+05	6.762	73.16	1.881
5.195E+04	6.762	2.947	0.649

Los resultados de la Tabla 5.2 indican que en el modelo propuesto por Stanmore, las PCDD/Fs son poco sensibles a la concentración de TCBz y al TCP. Un incremento en la cantidad de TCBz del 2,383% y uno de 26,534% del TCP referenciados al caso simulado originalmente bajo el esquema de precursores constantes ( $1.881 \text{ ng I-EQT Nm}^{-3}$ ) provocaron un incremento de tan solo 2 y 0% respectivamente. En cambio una disminución del HCl en un 67% ocasionó que las PCDD/Fs disminuyeran en un 65%.

Por lo que se determinó que para el contexto que se estudió el HCl es el principal contribuyente a la formación de PCDD/Fs. Sin embargo, este resultado debe tomarse con reserva ya que no se tomó en cuenta el ciclo natural de los volátiles con el clinker y la harina cruda.

Se observa también que el comportamiento del perfil de PCDD/Fs de la Figura 5.9 es similar al de la Figura 5.1 cuando ingresan los gases al colector de polvos. Las concentraciones de ambas se incrementan un poco cuando entran al colector pero luego su velocidad de formación disminuye hasta que llega a cero y su perfil permanece constante. Una diferencia en ese aspecto es que el perfil de la Figura 5.9 se incrementa durante 1.5 segundos más y que su pendiente parece ser más pronunciada que el de la Figura 5.1. Para analizar más a fondo esta cuestión, se graficó la velocidad neta de formación de PCDD/Fs generada bajo el esquema de precursores variables contra el tiempo tal y como lo muestra la Figura 5.10.

Se puede observar que el comportamiento de la velocidad de formación de PCDD/Fs para este esquema es ligeramente similar al que se muestra en la Figura 5.2 para el esquema de precursores constantes. La diferencia es que en la Figura 5.10 la velocidad de formación no disminuye entrando al colector tan rápido tal y como sucede en la Figura 5.2. Por el contrario, aumenta durante unos segundos más y luego disminuye. Esto hace que el perfil de PCDD/Fs de la Figura 5.9 se vea como si aumentara con una pendiente un poco mayor una vez que los gases entran al colector.



**Figura 5.10 – Perfil de velocidad neta de formación de PCDD/Fs vs. tiempo para el esquema de precursores variables.**

### **5.3 ANÁLISIS DE CAMBIOS EN CONCENTRACIONES INICIALES DE PRECURSORES**

Se analizó también bajo este esquema la influencia que tiene diferentes porcentajes de Cl que entran por medio del combustible alimentado. Se revisó cómo afectan las diferentes cantidades de Cl que entran al sistema a los precursores. Se asumió que se alimenta el mismo carbón que en los casos anteriores para mantener las demás condiciones constantes.

Se resolvió la función objetivo del equilibrio (Ecuación 4.34) para los diferentes porcentajes de Cl propuestos. Se encontró que conforme se alimentaba combustible más



rico en Cl comenzaron a existir irregularidades en los valores mínimos de la función objetivo conforme la temperatura disminuía. El valor mínimo comenzaba a crecer conforme la temperatura disminuía. Al analizar más detalladamente el comportamiento de la función, se encontró que conforme la temperatura disminuía los órdenes de magnitud de las constantes de equilibrio de las reacciones que se plantearon llegaban a variar uno o dos órdenes de magnitud entre sí (Ecuaciones 4.25 a 4.27). Se optó entonces por asignar valores o factores de ponderación ( $w_i$ ) que multiplicarían a las  $f_i$  (Ecuaciones 4.31 a 4.33) que igualarían la importancia relativa de cada función al equilibrio. Estos valores fueron encontrados después de explorar cada caso por separado ya que no fue posible encontrar una tendencia clara en función del %Cl. La Ecuación equivalente a la 4.34 queda entonces como indica la Ecuación 5.1.

$$\min w_1 f_1^2 + w_2 f_2^2 + w_3 f_3^2 \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Las restricciones son las mismas que las que se plantearon en la Sección 4.4. En el Apéndice B se encuentra dos tablas con los valores a los cuales eran minimizadas las funciones de equilibrio ( $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$ ) antes de ser multiplicadas por su correspondiente factor de ponderación para %Cl de 0.07% y de 1.00%. Suponemos que los valores encontrados representan mínimos globales ya que la mayoría de los que son reportados en el Apéndice B son muy cercanos a cero después de ser multiplicados por sus factores de ponderación. Los valores que se asignaron y los rangos a los que se aplican se muestran en la Tabla 5.3.

La Tabla 5.4 muestra las presiones parciales alcanzadas después de 20 segundos de tiempo de residencia sujetos al perfil de temperaturas que se ha venido manejando.

Estos valores son los que se obtienen después de minimizar la función objetivo con los pesos dados en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.3 - Factores de ponderación asignados a las funciones de equilibrio de las reacciones de formación de precursores ( $f_i$ ).**

%Cl	Rango de Temp (°C)	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
1.00%	1100 ≥ T > 384	1	1	1
	384 ≥ T > 185	1	1	0.1
	185 ≥ T > 161	1	0.1	0.1
	161 ≥ T ≥ 120	0.1	0.1	0.1
0.50%	1100 ≥ T > 182	1	1	1
	182 ≥ T > 164	1	0.1	1
	164 ≥ T ≥ 120	0.1	0.1	1
0.07%	1000 ≥ T ≥ 120	1	1	1
0.035%	1000 ≥ T ≥ 120	1	1	1

Las Figuras 5.11 a 5.14 muestran la influencia del Cl sobre las presiones parciales de Cl<sub>2</sub> disponible y de los precursores al final de los 20 s de simulación.

**Tabla 5.4 - Presiones parciales de precursores alcanzados tras 20 s de reacción en función del %Cl en el combustible.**

% Cl	P <sub>Cl<sub>2</sub></sub>	P <sub>TCP</sub>	P <sub>TCBz</sub>	P <sub>HCl</sub>
1.00%	0.1415	0.6222	0.0025	65.73
0.50%	0.0905	0.3407	0.0027	32.86
0.07%	0.0177	0.0317	0.0010	4.65
0.035%	0.0119	0.0176	0.0005	2.31

Una vez caracterizada la influencia del %Cl en los precursores, se volvieron a generar las matrices de datos para cada caso y se alimentaron al simulador de PCDD/F. Las condiciones de la simulación son las mismas que las del caso expuesto en la Figura 5.9 con la única variante del %Cl en el combustible alimentado. Las concentraciones alcanzadas después de los 20 s de simulación se muestran en la Tabla 5.5 y en la Figura 5.15.

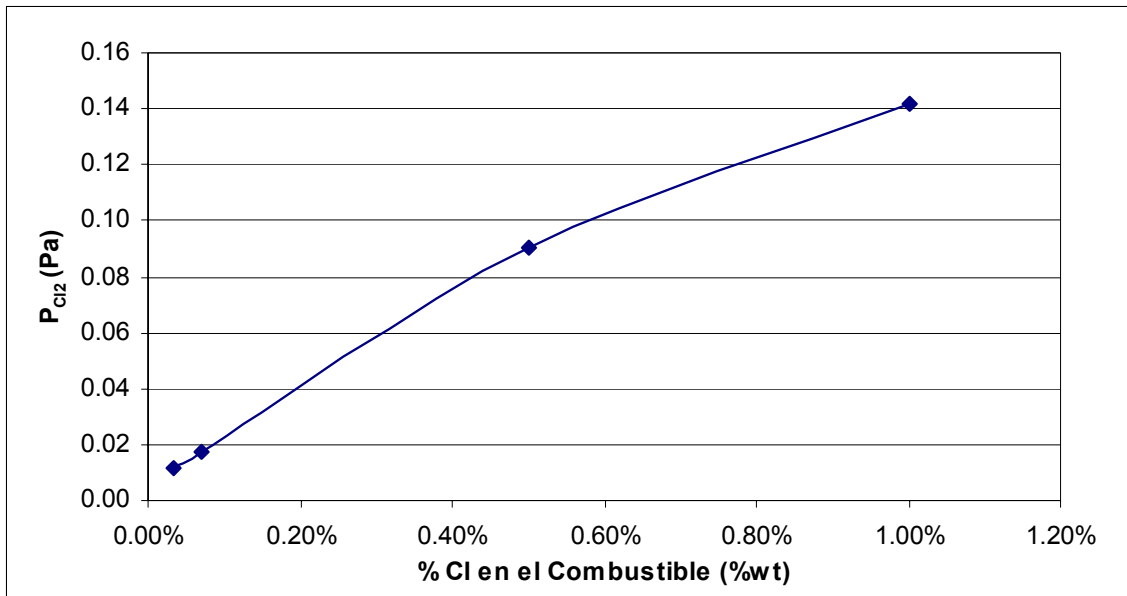


Figura 5.11 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de Cl<sub>2</sub>.

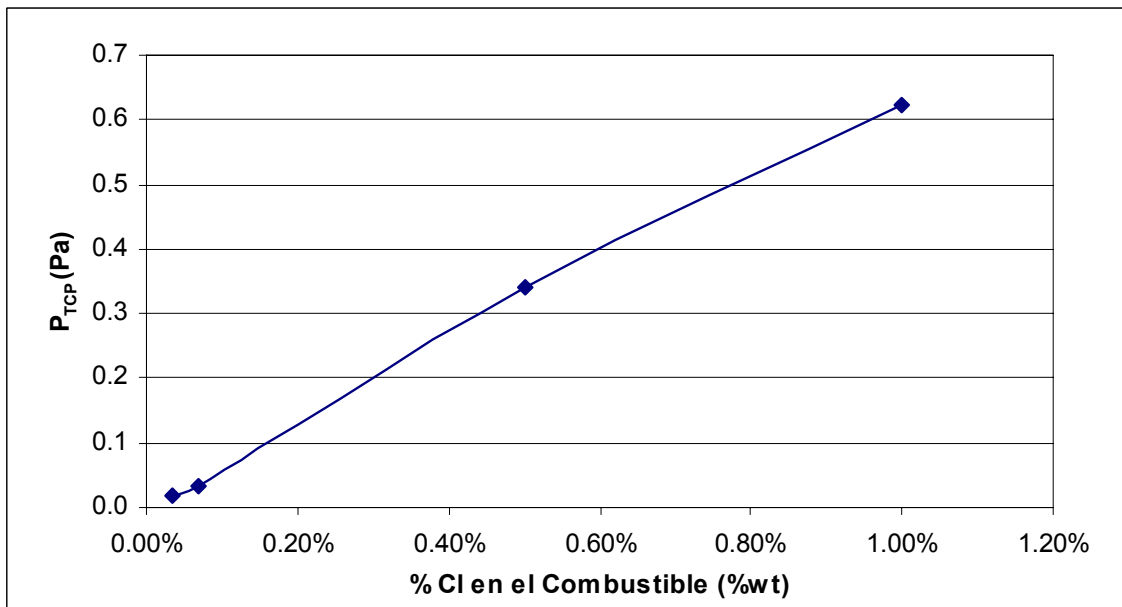
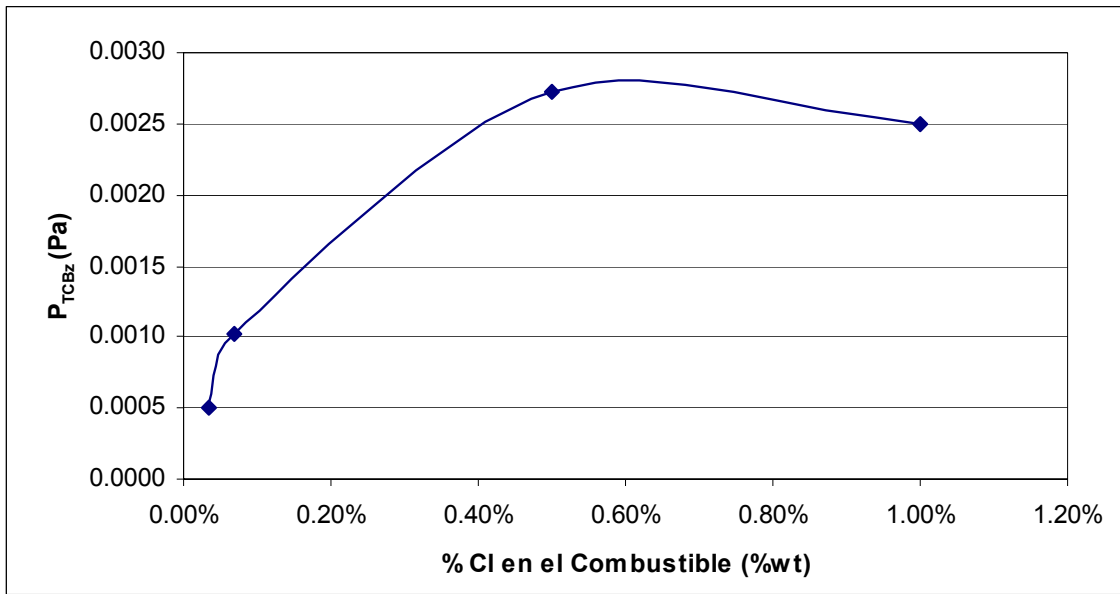
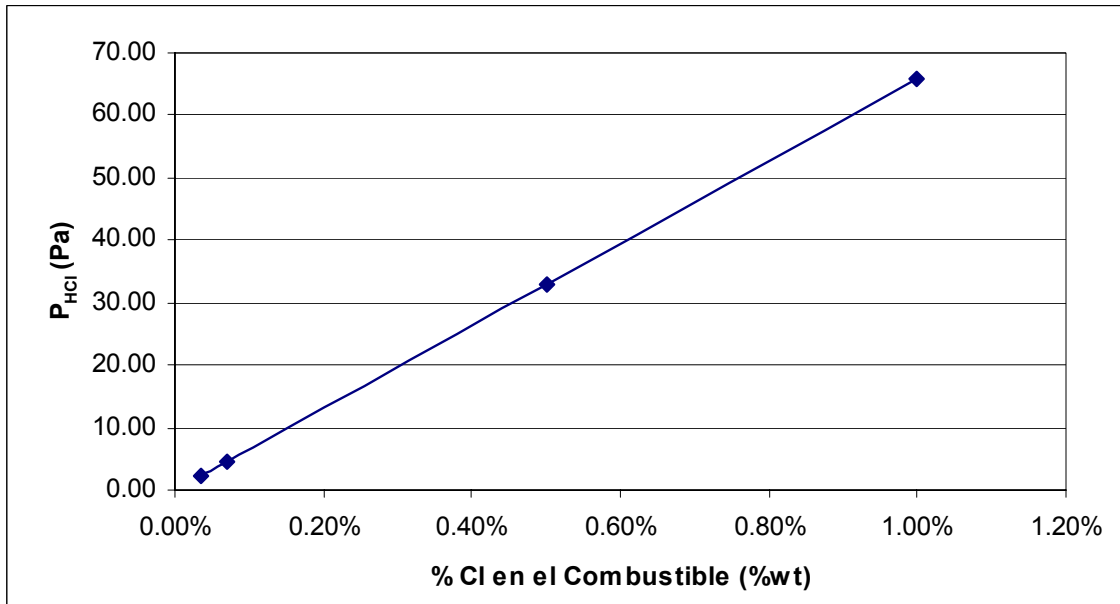


Figura 5.12 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de TCP.



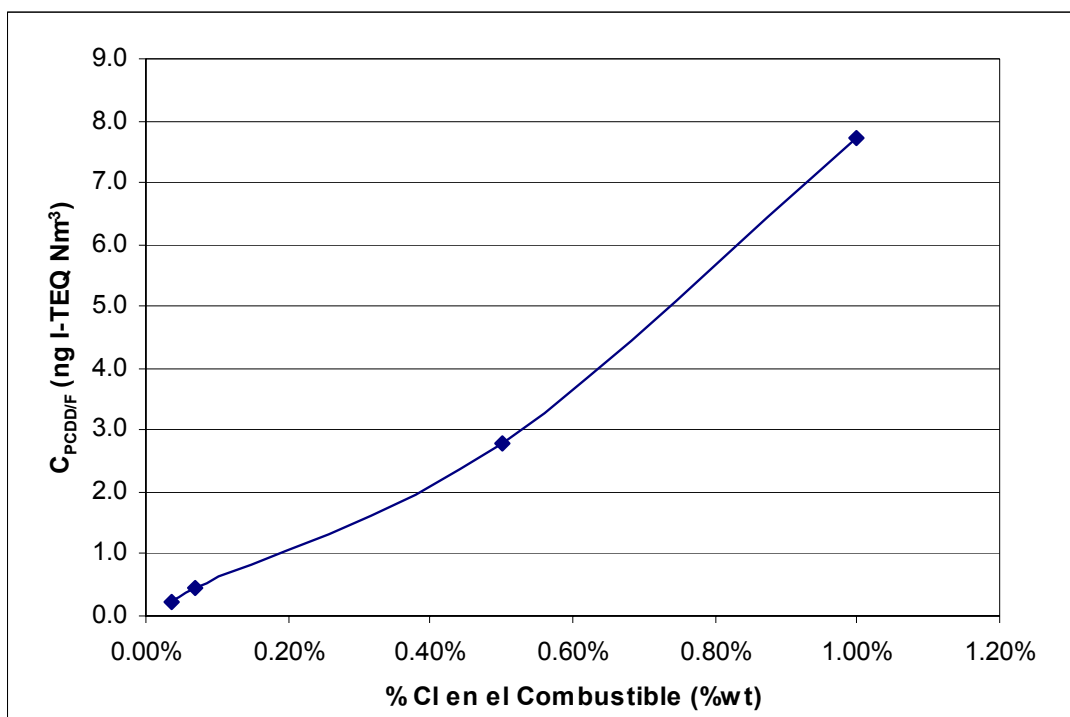
**Figura 5.13 - Influencia del %Cl en el combustible sobre la presión parcial de TCBz.**



**Figura 5.14 - Influencia del %Cl del combustible sobre la presión parcial de HCl.**

**Tabla 5.5 - Concentraciones alcanzadas de PCDD/F en función del %Cl en el combustible alimentado.**

% Cl	PCDD/F (ng / Nm <sup>3</sup> )	PCDD/F (ng I-TEQ/ Nm <sup>3</sup> )
1.00%	7.71E+02	7.711
0.50%	2.79E+02	2.790
0.07%	4.34E+01	0.434
0.035%	2.13E+01	0.213



**Figura 5.15 - Relación entre PCDD/F y %Cl en el combustible alimentado.**

La Figura 5.15 sugiere que existe una relación importante entre el %Cl en el combustible y las PCDD/F generadas para el rango estudiado. Esto era algo esperado ya que también los precursores fueron muy afectados al incrementar la cantidad de Cl que entró al sistema.

## **6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **6.1 CONCLUSIONES DEL ESTUDIO**

En este trabajo se propone un modelo y se construyó un simulador para calcular las emisiones de PCDD/F de una planta productora de cemento. El simulador fue validado utilizando el caso de un incinerador que se encontró en la literatura. El simulador trabaja bajo dos esquemas diferentes con respecto a los compuestos precursores. Un esquema es considerando a los compuestos precursores como constantes a lo largo de todo el sistema de calcinación. En este estudio se asumió que el sistema de calcinación consta de la torre precalentadora, la tubería intermedia, la sección de acondicionamiento de gases y del colector de polvos. Se obtuvo el perfil de concentraciones de PCDD/F correspondiente y se determinó que en la tubería intermedia y en la sección de acondicionamiento de gases es donde se forma la mayoría de las PCDD/Fs. Esta sección de alta generación de PCDD/F depende altamente del perfil de temperaturas que se tenga y puede variar de planta a planta.

Se analizó también la sensibilidad del perfil de PCDD/F con respecto al diámetro de la partícula de ceniza y a la concentración de SO<sub>2</sub> considerando a los precursores constantes. Se encontró que la concentración de PCDD/F es sensible a ambos parámetros. La tendencia que existió es que se incrementa la concentración de

PCDD/Fs al reducir el diámetro y disminuye conforme aumenta la cantidad de SO<sub>2</sub>. Se encontró también que el SO<sub>2</sub> es más efectivo para reducir las emisiones de PCDD/Fs conforme el diámetro de partícula disminuye.

Otro esquema bajo el que se simuló la formación de PCDD/F fue considerando las reacciones de formación de compuestos precursores al equilibrio. Se encontró que dentro del contexto que fue simulado el sistema, la formación de precursores no se ve favorecida a temperaturas superiores a los 570 °C. Se favorece la formación de HCl antes que la del TCP y la del TCBz. En el caso que se simuló en este estudio, el HCl se favorecía entre la segunda y la tercera etapa del precalentador que fue asumido como parte del sistema de calcinación. La formación de TCP y TCBz comenzó a ser apreciable hasta que los gases ingresaron a la tubería que conecta al precalentador con el colector de polvos. La formación de PCDD/F en el esquema de precursores variables tardó más en ser apreciable porque su concentración se incrementó alrededor de 2 s después que sale de la torre precalentadora e ingresa a la tubería intermedia. Bajo el esquema de precursores constantes se comenzó a incrementar desde la Etapa I del precalentador. Esto quiere decir que la forma de considerar a los precursores (constantes o variables) afecta el perfil de PCDD/Fs. Para el contexto estudiado la concentración de PCDD/Fs en el esquema de precursores variables resultó ser 4 veces menor que en el otro esquema. En estos resultados se asumió que toda la ceniza que se generó estaba disponible para participar en la formación de PCDD/Fs y se despreció la que se integraría al clinker.

Se analizó la sensibilidad de la formación de PCDD/F con respecto al porcentaje de Cl que ingresa al sistema de calcinación gracias al combustible. Se encontró que, bajo el contexto estudiado, los diferentes precursores aumentan conforme ingrese mayor cantidad de Cl. La concentración final de PCDD/F parece seguir una relación lineal con respecto al %Cl para el rango estudiado. Esta conclusión debe tomarse con cierta reserva ya que no consideró en el estudio al ciclo natural de los volátiles y su interacción con el clinker y la harina cruda.

Finalmente, se recalca la sensibilidad de las emisiones de PCDD/Fs a parámetros como el diámetro de partícula, la temperatura, SO<sub>2</sub> y concentración de HCl. Estos parámetros pueden variar de planta a planta y por lo tanto cada caso debe analizarse con cuidado. Este es un estudio teórico el cuál sería conveniente validarlo con datos de campo.

## **6.2 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS**

El modelo que se empleó para estimar las emisiones de PCDD/F no distingue entre congéneres particulares. Sugerimos para estudios posteriores buscar la forma de que el modelo logre predecir congéneres particulares. Cada uno de ellos posee su propio grado de toxicidad y el predecirlos daría mayor versatilidad y valor al simulador.



Se recomienda para trabajos posteriores estudiar más a fondo las reacciones de formación de compuestos precursores de PCDD/F con el afán de minimizar las inestabilidades matemáticas que se encontraron al resolver el equilibrio de las mismas. Puede ser también objeto de estudios siguientes, anexar ecuaciones cinéticas de estas reacciones al simulador para darle un carácter más dinámico.

Recomendamos anexar ecuaciones que consideren la influencia de los catalizadores metálicos como el cobre y el hierro en todas sus formas. Varios estudios afirman que existe una relación entre las PCDD/Fs y estos metales por lo que sería conveniente integrarlos de alguna forma al modelo para hacerlo más completo.

En este estudio se analizaron como compuestos precursores al HCl, al TCP y al TCBz pero no son los únicos que pueden contribuir directamente a la formación de PCDD/Fs. Se recomienda para un estudio posterior analizar al Cl<sub>2</sub> como un compuesto precursor directo de PCDD/Fs y no solo como generador de clorofenoles, clorobencenos y HCl.

Este simulador puede emplearse en cualquier planta cementera para estimar las emisiones de PCDD/F. Sin embargo, se considera al proceso de producción de cemento como uno bastante complejo de modelar. Por lo mismo fue necesario hacer varias suposiciones para simplificar el análisis de los perfiles de PCDD/F en este estudio. Se recomienda para trabajos posteriores incluir situaciones que son inherentes del proceso y que no fueron consideradas en esta investigación como el ciclo natural de los volátiles,

la integración de la ceniza al clinker y las condiciones de exceso o deficiencia de aire de combustión.

Se recomienda ajustarlo más detalladamente con datos de campo provenientes de la planta que se desee simular. Cada planta posee sus propias características y por lo tanto se recomienda tomar con reserva los resultados de este estudio al extrapolarlos a otras situaciones no contempladas aquí. Se propone estudiar cada caso por separado para obtener sus propias conclusiones.

## NOMENCLATURA

$\alpha$	Factor de frecuencia.
$\varepsilon$	Avance de reacción.
$\rho$	Densidad de la ceniza.
$\theta$	Coefficiente para caída de presión.
$A_s$	Área superficial de las partículas de ceniza.
$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d$	Coefficientes del $\Delta C_p$ .
Bz	Benceno.
$C_{Ash}$	Concentración de ceniza.
$C_{p_i}$	Capacidad calorífica de la especie $i$ .
[CIPh]	Concentración de todos los congéneres de clorofenoles excepto los monoclorados.
[CIBz]	Concentración de todos los congéneres de clorobencenos excepto los monoclorados.
COP	Compuestos orgánicos persistentes.
$C_{Polvo}$	Concentración de partículas de harina cruda en los ciclones.
$C_{SO_2}$	Concentración de dióxido de azufre.
$d$	Diámetro de la partícula de ceniza.
$D$	Diámetro del cuerpo del ciclón.
EDO	Ecuación diferencial ordinaria.

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

EPA	Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos.
$f_i$	Función de equilibrio de la reacción $i$ .
FET	Factor de equivalencia tóxica.
$H$	Altura del ducto de entrada del flujo al ciclón.
$\Delta H$	Cambio en la entalpía.
I-EQT	Toxicidad equivalente.
$K$	Constante de equilibrio.
$L_b$	Longitud del cuerpo del ciclón.
$L_c$	Longitud vertical del cono del ciclón.
$m_{D/F}$	Masa de PCDD/Fs.
$n$	Moles.
$N_e$	Número equivalente de vueltas en el ciclón.
$Nm^3$	Metros cúbicos normales (101,325 Pa y 298.15 °K).
$n_0$	Moles iniciales.
$\Delta p$	Caída de presión en el ciclón.
PCB	Policlorobifenilos.
PCDD/F	Policlorodibenzo- $\rho$ -dioxinas y policlorodibenzo- $\rho$ -furanos.
$P_{CPh}$	Presión parcial de todos los congéneres de clorofenoles a excepción de los monoclorados.
Ph	Fenol.
$P_{HCl}$	Presión parcial de ácido clorhídrico.

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

$R$	Constante universal de los gases ( $8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa} / \text{mol}^\circ \text{K}$ ).
$r_{Ads}$	Velocidad de reacción del gas en la superficie de la ceniza volante.
$r_{Dest}$	Velocidad de destrucción de PCDD/Fs.
$T$	Temperatura del gas.
$t$	Tiempo de residencia.
TCBz	Triclorobenceno.
TCDD	2, 3, 7, 8 tetraclorodibenzo- $\rho$ -dioxina.
TCP	Triclorofenol.
TMPD	Toneladas métricas por día.
$V$	Volumen del gas que pasa por el ciclón.
VCN	Valor calorífico neto.
$v_{gas}$	Velocidad del gas en los ductos.
$V_o$	Gravedad específica a condiciones estándar (101,325 Pa y 273.15 °K).
$V_T$	Gravedad específica del gas a la temperatura promedio del ciclón.
WBCSD	Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sostenible.
$w_i$	Factores de ponderación de las funciones de equilibrio.
$X_{D/F}$	Concentración de PCDD/F en la superficie de la ceniza volante.

## APÉNDICE A

La Tabla A.1 muestra la matriz de datos generada al resolver la función objetivo del equilibrio (Ecuación 4.34) de las reacciones de formación de precursores.

**Tabla A.1 – Matriz de datos de precursores al equilibrio.**

Tiempo (s)	mol TCP	mol TCBz	mol HCl
0.0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
0.1	0.00E+00	0.00E+00	5.96E-08
0.2	0.00E+00	0.00E+00	1.19E-07
0.3	0.00E+00	0.00E+00	1.79E-07
0.4	0.00E+00	0.00E+00	2.38E-07
0.5	0.00E+00	0.00E+00	2.98E-07
0.6	0.00E+00	0.00E+00	3.58E-07
0.7	0.00E+00	0.00E+00	4.17E-07
0.8	0.00E+00	0.00E+00	4.77E-07
0.9	0.00E+00	0.00E+00	5.36E-07
1.0	0.00E+00	0.00E+00	5.96E-07
1.1	0.00E+00	0.00E+00	6.56E-07
1.2	0.00E+00	0.00E+00	7.15E-07
1.3	0.00E+00	0.00E+00	7.75E-07
1.4	0.00E+00	0.00E+00	8.34E-07
1.5	0.00E+00	0.00E+00	8.94E-07
1.6	0.00E+00	0.00E+00	9.54E-07
1.7	0.00E+00	0.00E+00	1.01E-06
1.8	0.00E+00	0.00E+00	1.07E-06
1.9	0.00E+00	0.00E+00	1.13E-06
2.0	0.00E+00	0.00E+00	1.19E-06
2.1	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-06
2.2	0.00E+00	0.00E+00	1.31E-06
2.3	0.00E+00	0.00E+00	1.37E-06
2.4	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-06
2.5	0.00E+00	0.00E+00	1.49E-06
2.6	0.00E+00	0.00E+00	1.55E-06
2.7	7.49E-08	0.00E+00	1.61E-06
2.8	7.49E-08	0.00E+00	1.67E-06
2.9	7.49E-08	0.00E+00	1.73E-06
3.0	7.49E-08	0.00E+00	1.79E-06
3.1	9.92E-08	0.00E+00	1.93E-06
3.2	9.92E-08	0.00E+00	1.99E-06
3.3	9.92E-08	0.00E+00	2.05E-06
3.4	1.06E-07	0.00E+00	2.11E-06
3.5	1.16E-07	0.00E+00	2.16E-06

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	mol TCP	mol TCBz	mol HCl
3.6	1.28E-07	0.00E+00	2.22E-06
3.7	1.42E-07	0.00E+00	2.28E-06
3.8	1.56E-07	0.00E+00	2.34E-06
3.9	1.72E-07	0.00E+00	2.40E-06
4.0	1.88E-07	0.00E+00	2.46E-06
4.1	2.06E-07	0.00E+00	2.52E-06
4.2	2.23E-07	0.00E+00	2.58E-06
4.3	2.41E-07	0.00E+00	2.64E-06
4.4	2.58E-07	0.00E+00	2.70E-06
4.5	2.77E-07	0.00E+00	5.26E-06
4.6	3.04E-07	0.00E+00	8.42E-06
4.7	3.32E-07	0.00E+00	1.24E-05
4.8	3.63E-07	0.00E+00	1.75E-05
4.9	3.98E-07	0.00E+00	2.40E-05
5.0	4.36E-07	0.00E+00	3.22E-05
5.1	4.78E-07	0.00E+00	4.26E-05
5.2	5.24E-07	0.00E+00	5.59E-05
5.3	5.76E-07	0.00E+00	7.27E-05
5.4	6.33E-07	0.00E+00	9.39E-05
5.5	7.05E-07	0.00E+00	1.25E-04
5.6	7.74E-07	0.00E+00	1.60E-04
5.7	8.50E-07	0.00E+00	2.15E-04
5.8	9.35E-07	0.00E+00	2.77E-04
5.9	1.03E-06	0.00E+00	3.41E-04
6.0	1.07E-06	0.00E+00	2.50E-03
6.1	1.12E-06	0.00E+00	4.20E-03
6.2	1.23E-06	0.00E+00	4.49E-03
6.3	1.34E-06	0.00E+00	4.78E-03
6.4	1.50E-06	2.55E-11	4.78E-03
6.5	1.66E-06	5.43E-11	4.78E-03
6.6	1.80E-06	2.39E-08	5.73E-03
6.7	1.80E-06	2.39E-08	9.01E-03
6.8	1.80E-06	2.39E-08	1.21E-02
6.9	1.97E-06	2.39E-08	1.26E-02
7.0	2.19E-06	2.39E-08	1.30E-02
7.1	2.40E-06	2.39E-08	1.35E-02
7.2	2.64E-06	2.39E-08	1.42E-02
7.3	2.88E-06	2.39E-08	1.50E-02
7.4	3.09E-06	3.48E-08	1.62E-02
7.5	3.50E-06	3.50E-08	1.62E-02
7.6	3.98E-06	3.52E-08	1.62E-02
7.7	4.38E-06	3.68E-08	1.69E-02
7.8	4.68E-06	3.68E-08	1.83E-02
7.9	4.68E-06	3.68E-08	2.12E-02
8.0	4.68E-06	3.68E-08	2.38E-02
8.1	4.89E-06	3.68E-08	2.55E-02

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	mol TCP	mol TCBz	mol HCl
8.2	4.89E-06	3.68E-08	2.79E-02
8.3	4.89E-06	3.68E-08	3.00E-02
8.4	5.63E-06	3.78E-08	3.00E-02
8.5	6.42E-06	3.78E-08	3.03E-02
8.6	7.08E-06	3.78E-08	3.10E-02
8.7	7.54E-06	3.78E-08	3.21E-02
8.8	7.98E-06	3.78E-08	3.34E-02
8.9	7.98E-06	3.78E-08	3.53E-02
9.0	8.63E-06	3.78E-08	3.62E-02
9.1	1.01E-05	4.26E-08	3.62E-02
9.2	1.19E-05	5.00E-08	3.62E-02
9.3	1.39E-05	5.00E-08	3.63E-02
9.4	1.56E-05	5.00E-08	3.69E-02
9.5	1.56E-05	5.00E-08	3.86E-02
9.6	1.56E-05	5.83E-08	4.01E-02
9.7	1.56E-05	6.00E-08	4.15E-02
9.8	1.65E-05	6.00E-08	4.24E-02
9.9	1.97E-05	3.24E-07	4.25E-02
10.0	2.26E-05	3.24E-07	4.28E-02
10.1	5.59E-05	3.24E-07	4.28E-02
10.2	5.62E-05	3.32E-07	4.28E-02
10.3	5.62E-05	3.32E-07	4.30E-02
10.4	5.71E-05	3.60E-07	4.30E-02
10.5	5.82E-05	3.89E-07	4.30E-02
10.6	5.92E-05	4.18E-07	4.30E-02
10.7	6.02E-05	4.50E-07	4.30E-02
10.8	6.13E-05	4.82E-07	4.30E-02
10.9	6.24E-05	5.15E-07	4.30E-02
11.0	6.35E-05	5.50E-07	4.30E-02
11.1	6.46E-05	5.85E-07	4.30E-02
11.2	6.58E-05	6.23E-07	4.30E-02
11.3	6.69E-05	6.61E-07	4.30E-02
11.4	6.81E-05	7.01E-07	4.30E-02
11.5	6.93E-05	7.42E-07	4.30E-02
11.6	7.06E-05	7.85E-07	4.30E-02
11.7	7.18E-05	8.30E-07	4.30E-02
11.8	7.31E-05	8.76E-07	4.30E-02
11.9	7.44E-05	9.24E-07	4.30E-02
12.0	7.58E-05	9.73E-07	4.30E-02
12.1	7.71E-05	1.02E-06	4.30E-02
12.2	7.85E-05	1.08E-06	4.30E-02
12.3	7.99E-05	1.13E-06	4.30E-02
12.4	8.14E-05	1.19E-06	4.30E-02
12.5	8.28E-05	1.25E-06	4.30E-02
12.6	8.43E-05	1.31E-06	4.30E-02
12.7	8.59E-05	1.38E-06	4.30E-02



**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	mol TCP	mol TCBz	mol HCl
12.8	8.74E-05	1.44E-06	4.30E-02
12.9	8.90E-05	1.51E-06	4.30E-02
13.0	8.90E-05	1.51E-06	4.31E-02
13.1	8.90E-05	1.51E-06	4.32E-02
13.2	8.90E-05	1.51E-06	4.33E-02
13.3	8.90E-05	1.51E-06	4.35E-02
13.4	8.90E-05	1.51E-06	4.36E-02
13.5	8.90E-05	1.51E-06	4.37E-02
13.6	8.90E-05	1.51E-06	4.38E-02
13.7	8.90E-05	1.51E-06	4.39E-02
13.8	8.90E-05	1.51E-06	4.40E-02
13.9	8.90E-05	1.51E-06	4.41E-02
14.0	8.90E-05	1.51E-06	4.42E-02
14.1	8.90E-05	1.51E-06	4.43E-02
14.2	8.90E-05	1.51E-06	4.44E-02
14.3	8.90E-05	1.51E-06	4.45E-02
14.4	8.90E-05	1.51E-06	4.46E-02
14.5	8.90E-05	1.51E-06	4.47E-02
14.6	8.90E-05	1.51E-06	4.48E-02
14.7	8.90E-05	1.51E-06	4.49E-02
14.8	8.90E-05	1.51E-06	4.50E-02
14.9	8.90E-05	1.51E-06	4.50E-02
15.0	8.90E-05	1.51E-06	4.51E-02
15.1	8.90E-05	1.51E-06	4.52E-02
15.2	8.90E-05	1.51E-06	4.53E-02
15.3	8.90E-05	1.51E-06	4.54E-02
15.4	8.90E-05	1.51E-06	4.55E-02
15.5	8.90E-05	1.51E-06	4.56E-02
15.6	8.90E-05	1.51E-06	4.57E-02
15.7	8.90E-05	1.51E-06	4.57E-02
15.8	9.09E-05	2.18E-06	4.57E-02
15.9	9.09E-05	2.18E-06	4.58E-02
16.0	9.28E-05	2.30E-06	4.58E-02
16.1	9.28E-05	2.30E-06	4.59E-02
16.2	9.46E-05	2.43E-06	4.59E-02
16.3	9.65E-05	2.55E-06	4.59E-02
16.4	9.83E-05	2.68E-06	4.59E-02
16.5	1.00E-04	2.81E-06	4.59E-02
16.6	1.02E-04	2.94E-06	4.59E-02
16.7	1.02E-04	2.94E-06	4.60E-02
16.8	1.04E-04	2.94E-06	4.60E-02
16.9	1.06E-04	2.94E-06	4.60E-02
17.0	1.07E-04	2.94E-06	4.60E-02
17.1	1.09E-04	2.94E-06	4.60E-02
17.2	1.09E-04	2.94E-06	4.66E-02
17.3	1.21E-04	2.94E-06	4.67E-02

***Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento***

<b>Tiempo (s)</b>	<b>mol TCP</b>	<b>mol TCBz</b>	<b>mol HCl</b>
17.4	1.36E-04	2.94E-06	4.67E-02
17.5	1.48E-04	2.94E-06	4.69E-02
17.6	1.63E-04	2.94E-06	4.71E-02
17.7	1.74E-04	2.96E-06	4.73E-02
17.8	1.88E-04	3.15E-06	4.75E-02
17.9	1.88E-04	3.15E-06	4.79E-02
18.0	2.03E-04	3.15E-06	4.81E-02
18.1	2.20E-04	3.15E-06	4.82E-02
18.2	2.49E-04	3.15E-06	4.83E-02
18.3	2.77E-04	3.15E-06	4.83E-02
18.4	3.07E-04	3.15E-06	4.84E-02
18.5	3.38E-04	3.15E-06	4.84E-02
18.6	3.50E-04	6.37E-06	4.86E-02
18.7	3.60E-04	1.11E-05	4.88E-02
18.8	3.63E-04	1.33E-05	4.91E-02
18.9	3.63E-04	1.33E-05	4.93E-02
19.0	3.63E-04	1.33E-05	4.96E-02
19.1	3.63E-04	1.33E-05	4.98E-02
19.2	3.63E-04	1.33E-05	4.99E-02
19.3	3.63E-04	1.33E-05	5.01E-02
19.4	3.92E-04	1.33E-05	5.01E-02
19.5	4.20E-04	1.33E-05	5.01E-02
19.6	4.48E-04	1.33E-05	5.01E-02
19.7	4.68E-04	1.33E-05	5.01E-02
19.8	4.87E-04	1.33E-05	5.02E-02
19.9	5.05E-04	1.33E-05	5.02E-02
20.0	5.22E-04	1.33E-05	5.02E-02

## APÉNDICE B

La Tabla B.1 muestra los valores de las funciones de equilibrio ( $f_i$ ) con los cuales era minimizada la Ecuación 4.34 para una %Cl de 0.07%. Los valores reportados son antes de ser multiplicados por su factor de ponderación correspondiente.

**Tabla B.1 – Valores de  $f_i$  y los factores de ponderación  $w_i$  correspondientes para %Cl de 0.07%**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0.0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.0	1.0	1.0
0.1	-6.41E-08	-9.09E-157	1.09E-28	1.0	1.0	1.0
0.2	-7.66E-08	-1.43E-156	1.75E-27	1.0	1.0	1.0
0.3	-9.17E-08	-2.25E-156	8.85E-27	1.0	1.0	1.0
0.4	-1.10E-07	-3.51E-156	2.80E-26	1.0	1.0	1.0
0.5	-1.31E-07	-5.46E-156	6.83E-26	1.0	1.0	1.0
0.6	-1.57E-07	-8.46E-156	1.42E-25	1.0	1.0	1.0
0.7	-1.88E-07	-1.31E-155	2.62E-25	1.0	1.0	1.0
0.8	-2.26E-07	-2.01E-155	4.47E-25	1.0	1.0	1.0
0.9	-2.71E-07	-3.07E-155	7.17E-25	1.0	1.0	1.0
1.0	-3.24E-07	-4.68E-155	1.09E-24	1.0	1.0	1.0
1.1	-3.89E-07	-7.09E-155	1.60E-24	1.0	1.0	1.0
1.2	-4.67E-07	-1.07E-154	2.26E-24	1.0	1.0	1.0
1.3	-5.60E-07	-1.61E-154	3.12E-24	1.0	1.0	1.0
1.4	-6.72E-07	-2.42E-154	4.20E-24	1.0	1.0	1.0
1.5	-8.07E-07	-3.61E-154	5.53E-24	1.0	1.0	1.0
1.6	-9.69E-07	-5.36E-154	7.16E-24	1.0	1.0	1.0
1.7	-1.16E-06	-7.93E-154	9.12E-24	1.0	1.0	1.0
1.8	-1.40E-06	-1.17E-153	1.15E-23	1.0	1.0	1.0
1.9	-1.68E-06	-1.72E-153	1.42E-23	1.0	1.0	1.0
2.0	-2.02E-06	-2.51E-153	1.75E-23	1.0	1.0	1.0
2.1	-2.43E-06	-3.66E-153	2.12E-23	1.0	1.0	1.0
2.2	-2.93E-06	-5.30E-153	2.56E-23	1.0	1.0	1.0
2.3	-3.53E-06	-7.66E-153	3.06E-23	1.0	1.0	1.0
2.4	-4.25E-06	-1.10E-152	3.62E-23	1.0	1.0	1.0
2.5	-5.11E-06	-1.58E-152	4.27E-23	1.0	1.0	1.0
2.6	-6.16E-06	-2.25E-152	4.99E-23	1.0	1.0	1.0
2.7	-2.34E-08	-3.21E-152	5.89E-23	1.0	1.0	1.0
2.8	-1.36E-06	-4.36E-152	6.80E-23	1.0	1.0	1.0
2.9	-2.51E-06	-5.48E-152	7.83E-23	1.0	1.0	1.0
3.0	-3.82E-06	-6.87E-152	8.96E-23	1.0	1.0	1.0
3.1	4.31E-11	-8.59E-152	1.12E-22	1.0	1.0	1.0
3.2	-1.68E-06	-1.07E-151	1.26E-22	1.0	1.0	1.0

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
3.3	-3.58E-06	-1.34E-151	1.42E-22	1.0	1.0	1.0
3.4	-8.11E-09	-1.67E-151	1.83E-22	1.0	1.0	1.0
3.5	-2.45E-06	-2.07E-151	2.04E-22	1.0	1.0	1.0
3.6	-5.22E-06	-2.57E-151	2.27E-22	1.0	1.0	1.0
3.7	-5.51E-06	-3.18E-151	2.52E-22	1.0	1.0	1.0
3.8	-5.40E-06	-3.94E-151	2.78E-22	1.0	1.0	1.0
3.9	-5.24E-06	-4.86E-151	3.07E-22	1.0	1.0	1.0
4.0	-5.06E-06	-5.99E-151	3.39E-22	1.0	1.0	1.0
4.1	-4.82E-06	-7.37E-151	3.72E-22	1.0	1.0	1.0
4.2	-4.52E-06	-9.05E-151	4.08E-22	1.0	1.0	1.0
4.3	-4.15E-06	-1.11E-150	4.46E-22	1.0	1.0	1.0
4.4	-3.70E-06	-1.36E-150	4.87E-22	1.0	1.0	1.0
4.5	-3.15E-06	-1.66E-150	5.31E-22	1.0	1.0	1.0
4.6	-2.48E-06	-2.03E-150	5.78E-22	1.0	1.0	1.0
4.7	-1.66E-06	-2.47E-150	6.28E-22	1.0	1.0	1.0
4.8	-1.32E-06	-3.00E-150	6.80E-22	1.0	1.0	1.0
4.9	-1.84E-06	-3.64E-150	7.37E-22	1.0	1.0	1.0
5.0	-3.46E-06	-4.42E-150	7.96E-22	1.0	1.0	1.0
5.1	-6.45E-06	-5.34E-150	8.59E-22	1.0	1.0	1.0
5.2	-1.11E-05	-6.46E-150	9.26E-22	1.0	1.0	1.0
5.3	-1.55E-05	-7.81E-150	5.64E-20	1.0	1.0	1.0
5.4	-1.53E-05	-9.74E-150	5.42E-19	1.0	1.0	1.0
5.5	-1.64E-05	-1.21E-149	3.04E-18	1.0	1.0	1.0
5.6	-1.73E-05	-1.51E-149	1.28E-17	1.0	1.0	1.0
5.7	-1.82E-05	-1.87E-149	4.58E-17	1.0	1.0	1.0
5.8	-1.92E-05	-2.30E-149	1.46E-16	1.0	1.0	1.0
5.9	-2.01E-05	-2.84E-149	4.30E-16	1.0	1.0	1.0
6.0	-2.11E-05	-3.49E-149	1.20E-15	1.0	1.0	1.0
6.1	-2.20E-05	-4.28E-149	3.19E-15	1.0	1.0	1.0
6.2	-2.28E-05	-5.24E-149	8.22E-15	1.0	1.0	1.0
6.3	-9.19E-08	-6.39E-149	1.92E-14	1.0	1.0	1.0
6.4	-2.90E-05	-7.77E-149	5.19E-14	1.0	1.0	1.0
6.5	-1.32E-08	-9.42E-149	1.30E-13	1.0	1.0	1.0
6.6	-4.08E-08	-1.14E-148	3.30E-13	1.0	1.0	1.0
6.7	-3.29E-08	-1.37E-148	8.13E-13	1.0	1.0	1.0
6.8	-2.84E-06	-1.65E-148	1.96E-12	1.0	1.0	1.0
6.9	-6.73E-06	-1.97E-148	3.55E-12	1.0	1.0	1.0
7.0	-3.70E-05	-2.30E-148	2.74E-11	1.0	1.0	1.0
7.1	-4.08E-08	1.99E-06	7.78E-11	1.0	1.0	1.0
7.2	4.67E-09	1.99E-06	2.95E-09	1.0	1.0	1.0
7.3	3.14E-09	1.99E-06	1.78E-08	1.0	1.0	1.0
7.4	-2.12E-08	1.99E-06	5.81E-08	1.0	1.0	1.0
7.5	-2.47E-08	1.99E-06	7.27E-08	1.0	1.0	1.0
7.6	6.33E-09	1.99E-06	8.35E-08	1.0	1.0	1.0
7.7	2.01E-08	1.99E-06	9.21E-08	1.0	1.0	1.0
7.8	2.76E-08	1.99E-06	1.56E-07	1.0	1.0	1.0

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
7.9	-5.98E-05	1.99E-06	1.56E-07	1.0	1.0	1.0
8.0	3.81E-08	1.99E-06	1.98E-07	1.0	1.0	1.0
8.1	3.23E-08	1.99E-06	7.49E-07	1.0	1.0	1.0
8.2	3.13E-08	1.99E-06	1.83E-06	1.0	1.0	1.0
8.3	4.00E-08	1.99E-06	3.49E-06	1.0	1.0	1.0
8.4	8.12E-08	1.99E-06	5.73E-06	1.0	1.0	1.0
8.5	4.98E-08	1.99E-06	8.47E-06	1.0	1.0	1.0
8.6	5.29E-08	1.99E-06	1.16E-05	1.0	1.0	1.0
8.7	-3.58E-04	2.06E-06	1.16E-05	1.0	1.0	1.0
8.8	-3.73E-07	1.16E-05	1.25E-05	1.0	1.0	1.0
8.9	3.59E-07	1.16E-05	1.38E-05	1.0	1.0	1.0
9.0	-4.45E-04	1.16E-05	1.54E-05	1.0	1.0	1.0
9.1	-4.44E-04	1.16E-05	1.73E-05	1.0	1.0	1.0
9.2	3.18E-07	1.19E-05	2.10E-05	1.0	1.0	1.0
9.3	-1.42E-03	1.19E-05	2.10E-05	1.0	1.0	1.0
9.4	-1.77E-04	1.35E-05	2.10E-05	1.0	1.0	1.0
9.5	-2.14E-04	1.35E-05	2.18E-05	1.0	1.0	1.0
9.6	-1.14E-03	1.35E-05	2.33E-05	1.0	1.0	1.0
9.7	1.48E-06	1.35E-05	2.70E-05	1.0	1.0	1.0
9.8	1.69E-06	1.35E-05	3.04E-05	1.0	1.0	1.0
9.9	1.87E-06	1.35E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.0	-3.32E-03	1.40E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.1	-7.31E-03	1.46E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.2	4.29E-04	3.71E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.3	-4.83E-03	3.80E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.4	-1.10E-02	3.90E-05	3.31E-05	1.0	1.0	1.0
10.5	5.42E-06	3.90E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
10.6	-7.34E-03	4.00E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
10.7	5.53E-04	4.26E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
10.8	-8.80E-03	4.37E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
10.9	8.17E-04	7.55E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.0	-1.09E-02	7.71E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.1	1.21E-03	9.63E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.2	-1.34E-02	9.82E-05	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.3	-4.00E-04	1.05E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.4	-1.85E-02	1.05E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.5	9.88E-05	1.14E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.6	-2.20E-02	1.14E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.7	5.82E-04	1.24E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.8	3.32E-04	1.24E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
11.9	6.48E-04	1.24E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
12.0	7.56E-04	1.24E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
12.1	8.98E-04	1.24E-04	3.35E-05	1.0	1.0	1.0
12.2	-9.66E-04	1.24E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.3	-3.06E-04	1.35E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.4	-2.00E-04	1.47E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
12.5	-3.94E-05	1.60E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.6	1.43E-04	1.75E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.7	3.52E-04	1.92E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.8	5.90E-04	2.11E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
12.9	8.61E-04	2.32E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.0	1.17E-03	2.57E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.1	1.51E-03	2.85E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.2	1.90E-03	3.16E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.3	2.34E-03	3.52E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.4	2.83E-03	3.94E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.5	3.38E-03	4.41E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.6	3.33E-03	4.94E-04	3.38E-05	1.0	1.0	1.0
13.7	2.64E-05	5.09E-04	3.45E-05	1.0	1.0	1.0
13.8	2.59E-05	5.09E-04	3.51E-05	1.0	1.0	1.0
13.9	2.64E-05	5.09E-04	3.57E-05	1.0	1.0	1.0
14.0	4.36E-05	5.09E-04	3.63E-05	1.0	1.0	1.0
14.1	2.78E-05	5.09E-04	3.69E-05	1.0	1.0	1.0
14.2	5.70E-05	5.09E-04	3.75E-05	1.0	1.0	1.0
14.3	2.95E-05	5.09E-04	3.81E-05	1.0	1.0	1.0
14.4	4.30E-05	5.09E-04	3.87E-05	1.0	1.0	1.0
14.5	3.91E-05	5.09E-04	3.93E-05	1.0	1.0	1.0
14.6	3.65E-05	5.09E-04	3.99E-05	1.0	1.0	1.0
14.7	3.50E-05	5.09E-04	4.04E-05	1.0	1.0	1.0
14.8	3.45E-05	5.09E-04	4.10E-05	1.0	1.0	1.0
14.9	3.53E-05	5.09E-04	4.16E-05	1.0	1.0	1.0
15.0	6.29E-05	5.09E-04	4.21E-05	1.0	1.0	1.0
15.1	7.22E-05	5.09E-04	4.26E-05	1.0	1.0	1.0
15.2	7.46E-05	5.09E-04	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.3	7.01E-03	8.31E-04	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.4	5.25E-03	9.70E-04	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.5	-6.83E-03	1.12E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.6	-3.09E-02	1.30E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.7	2.53E-03	1.30E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.8	-4.88E-02	1.30E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
15.9	6.02E-03	1.45E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.0	2.33E-03	1.45E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.1	3.76E-03	1.45E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.2	4.94E-03	1.45E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.3	6.23E-03	1.64E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.4	7.67E-03	2.06E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.5	9.32E-03	2.58E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.6	1.12E-02	3.16E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.7	1.32E-02	3.85E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.8	1.54E-02	4.70E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
16.9	1.79E-02	5.75E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0
17.0	2.06E-02	7.15E-03	4.32E-05	1.0	1.0	1.0

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
17.1	-1.60E-03	7.15E-03	4.35E-05	1.0	1.0	1.0
17.2	1.92E-04	7.45E-03	4.52E-05	1.0	1.0	1.0
17.3	2.12E-04	7.45E-03	4.68E-05	1.0	1.0	1.0
17.4	-5.46E-03	7.45E-03	4.68E-05	1.0	1.0	1.0
17.5	3.13E-04	7.45E-03	4.71E-05	1.0	1.0	1.0
17.6	2.53E-03	7.45E-03	4.77E-05	1.0	1.0	1.0
17.7	1.12E-03	7.45E-03	4.81E-05	1.0	1.0	1.0
17.8	6.85E-03	7.85E-03	4.88E-05	1.0	1.0	1.0
17.9	-3.07E-02	7.85E-03	4.96E-05	1.0	1.0	1.0
18.0	9.25E-04	7.85E-03	5.10E-05	1.0	1.0	1.0
18.1	1.03E-03	7.85E-03	5.23E-05	1.0	1.0	1.0
18.2	2.87E-03	7.85E-03	5.28E-05	1.0	1.0	1.0
18.3	3.31E-03	7.85E-03	5.29E-05	1.0	1.0	1.0
18.4	-3.20E-02	6.59E-02	5.29E-05	1.0	1.0	1.0
18.5	-2.26E-02	6.59E-02	5.31E-05	1.0	1.0	1.0
18.6	-6.29E-02	6.59E-02	5.33E-05	1.0	1.0	1.0
18.7	-3.18E-02	1.03E-01	5.41E-05	1.0	1.0	1.0
18.8	-7.36E-02	1.54E-01	5.49E-05	1.0	1.0	1.0
18.9	5.55E-03	1.58E-01	5.58E-05	1.0	1.0	1.0
19.0	1.23E-02	1.74E-01	5.66E-05	1.0	1.0	1.0
19.1	1.43E-02	1.74E-01	5.73E-05	1.0	1.0	1.0
19.2	8.19E-03	1.74E-01	5.79E-05	1.0	1.0	1.0
19.3	9.37E-03	1.74E-01	5.85E-05	1.0	1.0	1.0
19.4	1.07E-02	1.74E-01	5.90E-05	1.0	1.0	1.0
19.5	-1.32E-01	1.74E-01	5.90E-05	1.0	1.0	1.0
19.6	-1.83E-01	1.74E-01	5.90E-05	1.0	1.0	1.0
19.7	-3.05E-01	1.74E-01	5.91E-05	1.0	1.0	1.0
19.8	5.25E-02	1.74E-01	5.92E-05	1.0	1.0	1.0
19.9	1.03E-01	1.74E-01	5.94E-05	1.0	1.0	1.0
20.0	1.58E-01	1.74E-01	5.95E-05	1.0	1.0	1.0

La Tabla B.2 muestra los valores de las funciones de equilibrio ( $f_i$ ) con los cuales era minimizada la Ecuación 4.34 para una %Cl de 1.0%. Los valores reportados son antes de ser multiplicados por su factor de ponderación correspondiente.

**Tabla B.2 – Valores de  $f_i$  y los factores de ponderación  $w_i$  correspondientes para %Cl de 1.0%**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0.0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.0	0.0	0.0
0.1	-1.48E-05	-2.58E-153	2.71E-22	1.0	1.0	1.0
0.2	-9.71E-09	-4.07E-153	3.11E-22	1.0	1.0	1.0
0.3	-5.04E-08	-6.39E-153	6.18E-22	1.0	1.0	1.0
0.4	-2.40E-08	-9.98E-153	1.08E-21	1.0	1.0	1.0
0.5	-5.28E-07	-1.55E-152	1.59E-21	1.0	1.0	1.0
0.6	-2.18E-07	-2.41E-152	1.80E-21	1.0	1.0	1.0
0.7	-6.73E-06	-3.71E-152	1.92E-21	1.0	1.0	1.0
0.8	-2.40E-05	-5.70E-152	2.04E-21	1.0	1.0	1.0
0.9	-2.71E-05	-8.72E-152	1.83E-20	1.0	1.0	1.0
1.0	-2.74E-05	-1.33E-151	9.90E-20	1.0	1.0	1.0
1.1	-2.80E-05	-2.02E-151	4.17E-19	1.0	1.0	1.0
1.2	-2.81E-05	-3.05E-151	1.50E-18	1.0	1.0	1.0
1.3	-2.76E-05	-4.58E-151	4.80E-18	1.0	1.0	1.0
1.4	-2.65E-05	-6.87E-151	1.41E-17	1.0	1.0	1.0
1.5	-2.45E-05	-1.02E-150	3.87E-17	1.0	1.0	1.0
1.6	-2.14E-05	-1.52E-150	9.93E-17	1.0	1.0	1.0
1.7	-1.69E-05	-2.25E-150	2.39E-16	1.0	1.0	1.0
1.8	-1.05E-05	-3.32E-150	5.33E-16	1.0	1.0	1.0
1.9	-1.85E-06	-4.88E-150	1.09E-15	1.0	1.0	1.0
2.0	-5.65E-07	-7.13E-150	1.80E-15	1.0	1.0	1.0
2.1	1.66E-09	-1.04E-149	5.53E-15	1.0	1.0	1.0
2.2	-1.06E-08	-1.51E-149	2.89E-14	1.0	1.0	1.0
2.3	-4.72E-07	-2.17E-149	1.65E-13	1.0	1.0	1.0
2.4	-3.54E-08	-3.13E-149	7.68E-13	1.0	1.0	1.0
2.5	-3.50E-06	-4.47E-149	1.29E-11	1.0	1.0	1.0
2.6	2.82E-05	-1.49E+02	7.56E-09	1.0	1.0	1.0
2.7	1.65E-06	1.53E-10	1.47E-07	1.0	1.0	1.0
2.8	-1.97E-05	1.09E-05	2.12E-07	1.0	1.0	1.0
2.9	-5.17E-08	1.09E-05	2.50E-07	1.0	1.0	1.0
3.0	7.22E-09	1.09E-05	2.99E-07	1.0	1.0	1.0
3.1	-2.15E-08	1.09E-05	1.83E-06	1.0	1.0	1.0
3.2	3.94E-06	1.09E-05	6.27E-06	1.0	1.0	1.0
3.3	-9.82E-07	1.09E-05	1.62E-05	1.0	1.0	1.0
3.4	2.56E-05	1.09E-05	3.82E-05	1.0	1.0	1.0
3.5	1.11E-04	1.09E-05	9.80E-05	1.0	1.0	1.0
3.6	2.31E-04	1.09E-05	1.81E-04	1.0	1.0	1.0
3.7	-1.27E-04	1.09E-05	2.75E-04	1.0	1.0	1.0



**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
3.8	-2.04E-04	1.09E-05	4.41E-04	1.0	1.0	1.0
3.9	-4.83E-04	1.09E-05	5.18E-04	1.0	1.0	1.0
4.0	4.37E-05	1.09E-05	5.60E-04	1.0	1.0	1.0
4.1	4.76E-05	1.09E-05	6.12E-04	1.0	1.0	1.0
4.2	-1.03E-04	1.09E-05	6.12E-04	1.0	1.0	1.0
4.3	-4.43E-04	1.09E-05	7.43E-04	1.0	1.0	1.0
4.4	-3.55E-04	1.09E-05	8.71E-04	1.0	1.0	1.0
4.5	-3.00E-04	1.09E-05	1.00E-03	1.0	1.0	1.0
4.6	-2.03E-04	1.09E-05	1.11E-03	1.0	1.0	1.0
4.7	-5.53E-05	1.09E-05	1.18E-03	1.0	1.0	1.0
4.8	1.67E-04	1.09E-05	1.18E-03	1.0	1.0	1.0
4.9	-2.49E-04	1.09E-05	2.79E-03	1.0	1.0	1.0
5.0	3.80E-04	1.09E-05	2.79E-03	1.0	1.0	1.0
5.1	5.00E-04	1.09E-05	2.79E-03	1.0	1.0	1.0
5.2	7.36E-04	1.09E-05	2.79E-03	1.0	1.0	1.0
5.3	1.10E-03	1.09E-05	2.79E-03	1.0	1.0	1.0
5.4	1.58E-03	1.09E-05	3.20E-03	1.0	1.0	1.0
5.5	1.47E-03	1.09E-05	3.80E-03	1.0	1.0	1.0
5.6	1.78E-03	1.09E-05	4.55E-03	1.0	1.0	1.0
5.7	2.28E-03	1.85E-05	5.41E-03	1.0	1.0	1.0
5.8	3.01E-03	1.85E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
5.9	-1.74E-03	1.86E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.0	-7.54E-04	1.88E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.1	3.77E-05	1.89E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.2	1.14E-03	1.90E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.3	2.55E-03	1.92E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.4	4.36E-03	2.76E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.5	6.63E-03	4.58E-05	6.39E-03	1.0	1.0	1.0
6.6	1.26E-03	9.57E-05	7.74E-03	1.0	1.0	1.0
6.7	-3.89E-04	9.57E-05	1.43E-02	1.0	1.0	1.0
6.8	-8.98E-04	9.57E-05	2.37E-02	1.0	1.0	1.0
6.9	-1.05E-02	9.57E-05	2.37E-02	1.0	1.0	1.0
7.0	-6.16E-03	9.57E-05	3.13E-02	1.0	1.0	1.0
7.1	-5.51E-03	9.57E-05	3.40E-02	1.0	1.0	1.0
7.2	-5.91E-04	1.18E-03	4.44E-02	1.0	1.0	1.0
7.3	6.85E-03	1.18E-03	4.44E-02	1.0	1.0	1.0
7.4	5.27E-03	1.18E-03	5.41E-02	1.0	1.0	1.0
7.5	-2.15E-03	1.18E-03	6.26E-02	1.0	1.0	1.0
7.6	-2.45E-03	1.18E-03	6.91E-02	1.0	1.0	1.0
7.7	2.39E-03	1.18E-03	8.43E-02	1.0	1.0	1.0
7.8	-2.82E-03	1.18E-03	1.04E-01	1.0	1.0	1.0
7.9	1.21E-02	1.18E-03	1.09E-01	1.0	1.0	1.0
8.0	6.30E-03	1.18E-03	1.10E-01	1.0	1.0	1.0
8.1	-1.20E-02	1.18E-03	1.16E-01	1.0	1.0	1.0
8.2	-1.84E-02	1.18E-03	1.38E-01	1.0	1.0	1.0
8.3	-2.92E-02	1.18E-03	1.52E-01	1.0	1.0	1.0

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
8.4	-1.72E-02	2.71E-03	2.42E-01	1.0	1.0	1.0
8.5	-1.61E-02	4.51E-03	3.48E-01	1.0	1.0	1.0
8.6	-1.37E-02	5.29E-03	4.69E-01	1.0	1.0	1.0
8.7	-1.05E-02	5.54E-03	5.99E-01	1.0	1.0	1.0
8.8	-6.96E-03	5.54E-03	7.24E-01	1.0	1.0	1.0
8.9	-1.15E-02	5.63E-03	8.32E-01	1.0	1.0	1.0
9.0	-1.75E-02	5.63E-03	9.49E-01	1.0	1.0	1.0
9.1	-7.87E-03	6.04E-03	1.07E+00	1.0	1.0	1.0
9.2	-8.30E-04	6.04E-03	1.21E+00	1.0	1.0	0.1
9.3	-9.59E-03	6.04E-03	1.27E+00	1.0	1.0	0.1
9.4	-4.48E-02	6.04E-03	1.29E+00	1.0	1.0	0.1
9.5	-1.85E-02	6.04E-03	1.33E+00	1.0	1.0	0.1
9.6	-5.24E-02	6.20E-03	1.37E+00	1.0	1.0	0.1
9.7	-8.77E-03	6.20E-03	1.43E+00	1.0	1.0	0.1
9.8	-4.72E-02	6.20E-03	1.49E+00	1.0	1.0	0.1
9.9	-1.91E-02	6.20E-03	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.0	1.11E-01	1.63E-02	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.1	1.40E-01	2.02E-02	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.2	1.77E-01	2.56E-02	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.3	2.17E-01	3.18E-02	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.4	2.61E-01	4.10E-02	1.53E+00	1.0	1.0	0.1
10.5	7.05E-03	4.10E-02	1.54E+00	1.0	1.0	0.1
10.6	2.48E-04	4.10E-02	1.56E+00	1.0	1.0	0.1
10.7	2.56E-04	4.33E-02	1.58E+00	1.0	1.0	0.1
10.8	2.65E-04	4.33E-02	1.60E+00	1.0	1.0	0.1
10.9	2.74E-04	4.33E-02	1.62E+00	1.0	1.0	0.1
11.0	2.84E-04	4.33E-02	1.64E+00	1.0	1.0	0.1
11.1	2.93E-04	4.33E-02	1.66E+00	1.0	1.0	0.1
11.2	7.22E-04	4.33E-02	1.68E+00	1.0	1.0	0.1
11.3	3.94E-04	4.33E-02	1.70E+00	1.0	1.0	0.1
11.4	5.31E-04	4.33E-02	1.72E+00	1.0	1.0	0.1
11.5	7.50E-04	4.33E-02	1.74E+00	1.0	1.0	0.1
11.6	8.09E-04	4.33E-02	1.76E+00	1.0	1.0	0.1
11.7	8.78E-04	4.35E-02	1.77E+00	1.0	1.0	0.1
11.8	3.72E-04	4.35E-02	1.79E+00	1.0	1.0	0.1
11.9	6.96E-04	4.35E-02	1.81E+00	1.0	1.0	0.1
12.0	5.25E-04	4.35E-02	1.83E+00	1.0	1.0	0.1
12.1	4.10E-04	4.35E-02	1.85E+00	1.0	1.0	0.1
12.2	4.24E-04	4.35E-02	1.86E+00	1.0	1.0	0.1
12.3	4.38E-04	4.35E-02	1.88E+00	1.0	1.0	0.1
12.4	4.53E-04	4.35E-02	1.90E+00	1.0	1.0	0.1
12.5	-7.54E-02	4.35E-02	1.91E+00	1.0	1.0	0.1
12.6	-1.66E-01	5.63E-02	1.91E+00	1.0	1.0	0.1
12.7	-1.66E-02	1.11E-01	1.91E+00	1.0	1.0	0.1
12.8	2.30E-03	1.11E-01	1.91E+00	1.0	1.0	0.1
12.9	-3.11E-03	1.11E-01	1.92E+00	1.0	1.0	0.1

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
13.0	-3.43E-02	1.11E-01	1.92E+00	1.0	1.0	0.1
13.1	-4.02E-02	1.11E-01	1.92E+00	1.0	1.0	0.1
13.2	5.09E-03	1.11E-01	1.93E+00	1.0	1.0	0.1
13.3	2.61E-03	1.11E-01	1.94E+00	1.0	1.0	0.1
13.4	-1.05E-02	1.11E-01	1.94E+00	1.0	1.0	0.1
13.5	-2.05E-03	1.11E-01	1.95E+00	1.0	1.0	0.1
13.6	-5.88E-02	1.11E-01	1.95E+00	1.0	1.0	0.1
13.7	4.22E-03	1.11E-01	1.96E+00	1.0	1.0	0.1
13.8	4.30E-03	1.11E-01	1.97E+00	1.0	1.0	0.1
13.9	-6.58E-02	1.11E-01	1.97E+00	1.0	1.0	0.1
14.0	-5.00E-02	1.11E-01	1.98E+00	1.0	1.0	0.1
14.1	-3.99E-02	1.11E-01	1.99E+00	1.0	1.0	0.1
14.2	-3.48E-02	1.11E-01	1.99E+00	1.0	1.0	0.1
14.3	-3.51E-02	1.11E-01	2.00E+00	1.0	1.0	0.1
14.4	-4.16E-02	1.11E-01	2.01E+00	1.0	1.0	0.1
14.5	-5.47E-02	1.11E-01	2.01E+00	1.0	1.0	0.1
14.6	-7.49E-02	1.11E-01	2.02E+00	1.0	1.0	0.1
14.7	4.88E-03	1.11E-01	2.03E+00	1.0	1.0	0.1
14.8	5.23E-03	1.11E-01	2.03E+00	1.0	1.0	0.1
14.9	5.27E-03	1.11E-01	2.04E+00	1.0	1.0	0.1
15.0	-4.13E-02	1.11E-01	2.05E+00	1.0	1.0	0.1
15.1	-6.81E-01	3.88E-01	2.06E+00	1.0	1.0	0.1
15.2	7.72E-04	3.88E-01	2.07E+00	1.0	1.0	0.1
15.3	-4.10E-03	3.88E-01	2.07E+00	1.0	1.0	0.1
15.4	-1.36E-02	3.88E-01	2.08E+00	1.0	1.0	0.1
15.5	-5.57E-03	3.88E-01	2.09E+00	1.0	1.0	0.1
15.6	-8.32E-01	3.88E-01	2.10E+00	1.0	1.0	0.1
15.7	3.34E-03	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
15.8	-8.39E-01	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
15.9	-6.50E-01	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
16.0	-4.63E-01	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
16.1	-2.57E-01	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
16.2	-4.37E-02	3.88E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
16.3	3.55E-02	3.99E-01	2.11E+00	1.0	1.0	0.1
16.4	-2.31E-01	3.99E-01	2.12E+00	1.0	1.0	0.1
16.5	1.29E-02	3.99E-01	2.12E+00	1.0	1.0	0.1
16.6	1.27E-02	3.99E-01	2.12E+00	1.0	1.0	0.1
16.7	-7.29E-02	3.99E-01	2.12E+00	1.0	1.0	0.1
16.8	-3.85E-01	3.99E-01	2.12E+00	1.0	1.0	0.1
16.9	-3.44E-01	3.99E-01	2.13E+00	1.0	1.0	0.1
17.0	-2.72E-01	3.99E-01	2.13E+00	1.0	1.0	0.1
17.1	1.66E-02	3.99E-01	2.14E+00	1.0	1.0	0.1
17.2	-4.40E-01	3.99E-01	2.16E+00	1.0	1.0	0.1
17.3	-4.72E-01	3.99E-01	2.17E+00	1.0	1.0	0.1
17.4	-1.91E-02	3.99E-01	2.19E+00	1.0	1.0	0.1
17.5	-8.07E-02	3.99E-01	2.20E+00	1.0	1.0	0.1

**Estudio de Formación de Dioxinas y Furanos en Hornos de Cemento**

Tiempo (s)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
17.6	1.30E-01	4.68E-01	2.21E+00	1.0	1.0	0.1
17.7	3.43E-01	4.68E-01	2.22E+00	1.0	1.0	0.1
17.8	7.42E-02	4.68E-01	2.22E+00	1.0	1.0	0.1
17.9	9.52E-02	4.68E-01	2.23E+00	1.0	1.0	0.1
18.0	2.70E-01	5.06E-01	2.24E+00	1.0	1.0	0.1
18.1	1.47E-01	5.06E-01	2.24E+00	1.0	1.0	0.1
18.2	1.15E-01	8.82E-01	2.27E+00	1.0	1.0	0.1
18.3	8.93E-02	8.82E-01	2.30E+00	1.0	1.0	0.1
18.4	1.00E-01	8.82E-01	2.33E+00	1.0	1.0	0.1
18.5	1.32E-01	8.82E-01	2.35E+00	1.0	0.1	0.1
18.6	-9.32E-01	8.82E-01	2.35E+00	1.0	0.1	0.1
18.7	3.47E-01	8.82E-01	2.35E+00	1.0	0.1	0.1
18.8	7.90E-01	8.82E-01	2.35E+00	1.0	0.1	0.1
18.9	5.03E-01	8.82E-01	2.36E+00	1.0	0.1	0.1
19.0	6.22E-01	8.82E-01	2.37E+00	1.0	0.1	0.1
19.1	1.16E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.2	2.23E-01	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.3	-4.28E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.4	1.31E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.5	-1.89E-02	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.6	-2.15E-01	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.7	-6.64E-01	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.8	-1.49E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
19.9	-2.84E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1
20.0	3.52E+00	8.82E-01	2.37E+00	0.1	0.1	0.1

## REFERENCIAS

- Altwickler, E. R., 1996. Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies. *Journal of Hazardous Materials* 47, 137-161.
- Babushok, V., Tsang, W., 2003. Gas-phase mechanism for dioxin formation. *Chemosphere* 51, 1023-1029.
- Branscome, M. et al., 1985. Summary of testing at cement kilns co-firing hazardous waste. Proc. del Onceavo Simposium Anual de Investigación: Incineración y Tratamiento de Residuos Peligrosos. EPA-600/985-028. 199-205.
- Cape, C., Gossman, D., 1997. Rock Products Conference. An evaluation of a cement kiln's emissions while under worst case operating conditions. Rock Products.
- Cemex, 2004. Curso Básico de Tecnología del Cemento. Cemex. Monterrey, México.
- Constans, D., 1995. Sources of PCDD/PCDFs in cement kiln emissions. Gossman Consulting Inc.
- Cooper, C., Alley, F., 1986. Air Pollution Control.
- Duda, W., 1985. Cement Data Book. Librería del congreso. Berlín, Alemania.
- EPA, 2000. Draft exposure and human health reassessment of 2, 3, 7, 8 Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and related compounds. Part 1: Estimating exposure to dioxin-like compounds. Volume 2: Sources of dioxin-like compounds in the United States. Office of Research and Development. Washington, D. C.

- Everaert, K., Baeyens, J., 2002. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere* 46, 439-448.
- Gullet, B. et al., 1990. The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated-dibenzo- $\rho$ -dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors. *Chemosphere* 20(10-12), 1945-1952.
- Gullett, B., Seeker, R., 1997. Chlorinated dioxin and furan information, control and monitoring. ICCR. Research Triangle Park.
- Huang, H., Buekens, A., 2001. Chemical kinetic modeling of de novo synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators. *Chemosphere* 44, 1505-1510.
- Jenkins. 2003. The changing market of fuel for cement manufacture.
- Kachatryan, L. et al., 2003a. Development of expanded and core kinetic models for the gas phase formation of dioxins from chlorinated phenols. *Chemosphere* 52, 695-708.
- Kachatryan, L. et al., 2003b. An elementary reaction-kinetic model for the gas-phase formation of 1, 3, 6, 8- and 1, 3, 7, 9-tetrachlorinated dibenzo- $\rho$ -dioxins from 2, 4, 6-trichlorophenol. *Combustion and Flame* 132, 406-421.
- Litarru, P., Vargiu, L., 2003. Generation of PCDD/F in fly ash from municipal solid waste incinerators. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 914-917.
- Mätzing, H., 2001. A simple kinetic model of PCDD/F formation by de novo synthesis. *Chemosphere* 44, 1497-1503.

- Olie, K. et al., 1998. Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 48, 101-105.
- Powell, M., 1989. TOLMIN: A fortran package for linearly constrained optimization calculations. DAMTP Report NA2, Universidad de Cambridge, Inglaterra.
- Saito, N., Fuwa, A., 2000. Prediction for thermodynamic function of dioxins for gas phase using semi-empirical molecular orbital method with PM· Hamiltonian. *Chemosphere* 40, 131-145.
- Schreiber, R., Gossman, D. 1994. International Specialty Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces. 2, 3, 7, 8 – TCDD equivalent emissions from cement kilns burning hazardous waste. *Air & Waste Management Association*.
- Shaub, W., Tsang, W., 1983. Dioxin formation in incinerators. *Environmental Science & Technology* 17 (12), 721-730.
- Shin et al. 1999. Evaluation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran (PCDD/F) emission in municipal solid waste incinerators. *Environmental Science & Technology* 33 (15), 2657-2666.
- Smith, J. et al. 1997. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. McGraw-Hill. México, D. F.
- Stanmore, B., Clunies-Ross, C., 2000. An empirical model for the De Novo formation of PCDD/F in medical waste incinerators. *Environmental Science & Technology* 34 (21), 4538-4544.

- Stanmore, B., 2002. Modeling the formation of PCDD/F in solid waste incinerators. *Chemosphere* 47, 565-573.
- Stanmore, B., 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame* 136, 298-427.
- Tan et al., 2002. Predictions for isomer distributions of toxic dioxins and furans in selected industrial combustion processes. *Chemosphere* 46, 1287-1292.
- Unsworth, J., Dorans, H., 1993. Thermodynamic data for dioxins from molecular modeling computations: Predictions of equilibrium isomer composition. *Chemosphere* 27 (1-3), 351-358.
- WBCSD, 2002. La iniciativa para la sostenibilidad del cemento. Nuestra agenda en acción. WBCSD. Stevenage, Inglaterra.
- WBCSD, 2004. Draft- Formation and release of POPs in the cement industry. SINTEF, Ginebra, Suiza.
- Wurst T., Prey, T., 2003. Dioxin emissions using alternative fuels in the cement industry. *ZKG International* 56 (4), 74-77.