



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**NEUTRALIZACIÓN DEL TRIÓXIDO DE AZUFRE CON
HIDRÓXIDO DE MAGNESIO EN LA COMBUSTIÓN DE
HIDROCARBUROS PESADOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – SUSTANCIAS Y RESIDUOS
PELIGROSOS

P R E S E N T A

I.Q. SANDRA LETICIA GARCÍA ARREOLA

TUTOR:

DRA. en ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ
DE BAZÚA



2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. José Miguel González Santaló

Secretario: Dr. Alejandro Rodríguez Valdés

Vocal: Dra. Ma. del Carmen Durán Domínguez

1er. Suplente: Dra. Telma Castro Romero

2º. Suplente: M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios

Lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones Eléctricas (Cuernavaca, Morelos) y laboratorios y bibliotecas de la UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. en Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa



SUSTENTANTE:

IQ Sandra Leticia García Arreola



DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS
COORDINADOR DEL PROGRAMA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que hemos leído la tesis intitulada

Neutralización del trióxido de azufre con hidróxido de magnesio en la combustión de hidrocarburos pesados

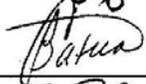
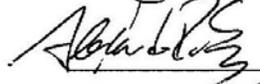
para obtener el grado de MAESTRA EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento de Ingeniería Ambiental (SUSTANCIAS Y RESIDUOS PELIGROSOS), que presenta la alumna con número de cuenta 099133784, Ing. Química

GARCÍA ARREOLA, SANDRA LETICIA

Consideramos que, de acuerdo con los requisitos, le otorgamos el voto asentado abajo.

Quedamos enterados(as) de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora en que se nos comunicará posteriormente.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F.

	FIRMA	FECHA	SÍ	NO
Presidente: Dr. José Miguel González Santaló		23/04/2008	✓	
Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa		Marzo 31, 2008	✓	
Secretario: Dr. Alejandro Rodríguez Valdés		2008.04.07	✓	
Primer Suplente: Dra. Telma Castro Romero		13/Marzo/08		
Segundo Suplente: M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios		14/03/2008		

A Dios que me ayudó a ver la luz hasta en los momentos más difíciles de este proyecto.

A mis padres que en todo momento me han apoyado e impulsado para que me siga superando y cumpliendo mis sueños. Gracias por ser tan maravillosos y por ayudarme a lograr este reto en mi vida.

A Paco que con su apoyo y cariño me ayuda a disfrutar las cosas simples de la vida.

A Diana por todo su apoyo, comprensión y paciencia que me mantienen en equilibrio y me ayudan a hacer la vida más amena y divertida.

A mis amigos por su confianza y apoyo en todos los aspectos de mi vida. Sobre todo, muchas gracias por alentarme a cumplir este reto.

A mis compañeros y amigos del laboratorio y la maestría por el apoyo, amistad y las palabras de aliento que me brindaron a lo largo de estos años.

RECONOCIMIENTOS

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por todo el apoyo, valiosos comentarios y sugerencias recibidos para enriquecer este proyecto y mi vida profesional.

Al Dr. Enrique Bazúa Rueda por su interés y orientación durante el desarrollo de este proyecto.

Un reconocimiento especial a los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Alejandro Rodríguez Valdés y el M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios por su gran interés en el proyecto, así como sus acertados comentarios para mejorar el mismo y concluir en tiempo y forma.

Mi más sincero agradecimiento al Ing. Luis Carlos Mateos Wilson y a todo el personal de la empresa Combustión Tecnificada, S. de R. L. de C.V., por la orientación y el apoyo que me brindaron a lo largo de estos dos años; ya que sin su ayuda no podría ver este sueño cristalizado.

Al personal técnico-académico del Instituto de Investigaciones Eléctricas por la orientación e información proporcionada, en especial al Dr. José Miguel González Santaló y al Dr. Antonio Diego.

Al Ing. Guillermo Luna, el Sr. Enrique Castrejón y el Ing. Israel Espinoza por todo el apoyo, ayuda y orientación que me brindaron durante mi visita a La Paz.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico recibido durante mis estudios de maestría y al complemento de subsistencia en Palmira, Morelos, otorgado por el IIE.

Al personal que labora en los laboratorios 301 a 303 del conjunto E de la Facultad de Química por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de este proyecto.

ÍNDICE

		Página
Resumen		6
Abstract		7
Glosario		13
<i>Capítulo 1.</i>	INTRODUCCIÓN	16
1.1.	Problemática	16
1.2.	Objetivo	19
1.3.	Metas	19
<i>Capítulo 2.</i>	FUNDAMENTOS	21
2.1.	Definición de combustión	21
2.2.	Generalidades del proceso de combustión	21
2.2.1.	Combustión completa o perfecta	22
2.2.2.	Combustión estequiométrica	22
2.2.3.	Combustión incompleta	23
2.3.	Los combustibles industriales	23
2.3.1.	El combustóleo nacional	24
2.4.	El proceso de combustión en una central termoeléctrica	25
2.5.	Emisiones contaminantes derivadas del proceso de combustión en centrales termoeléctricas	26
2.5.1.	Óxidos de azufre	27
2.6.	Formación de trióxido de azufre	29
2.6.1.	Oxidación homogénea de SO ₂ por oxígeno molecular	29
2.6.2.	Oxidación homogénea de SO ₂ por oxígeno atómico	30
2.6.3.	Oxidación heterogénea de SO ₂ a SO ₃	32
2.7.	Efectos adversos causados por el SO ₃	34
2.7.1.	Impacto en los equipos	35
2.7.2.	Impacto al medio ambiente	35
2.7.3.	Impacto a la salud de la población	36
2.8.	Estrategias de remoción de SO ₃ y control de su formación	36
2.8.1.	Aditivos: Hidróxido de magnesio	39
2.9.	Normativa	41
<i>Capítulo 3.</i>	METODOLOGÍA	42
3.1.	Características del horno para las pruebas de combustión	42
3.2.	Metodología experimental	43
3.2.1.	Análisis de propiedades físicas y químicas del combustóleo	44
3.2.2.	Aditivo empleado	45
3.2.3.	Metodologías analíticas	48
3.3.	Análisis estadístico	49
<i>Capítulo 4.</i>	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50

4.1.	Análisis físicos y químicos de las materias primas del protocolo experimental	50
4.1.1.	Análisis de propiedades físicas y químicas del combustóleo	50
4.1.2.	Análisis de propiedades físicas y químicas del aditivo (a base de hidróxido de magnesio)	51
4.2.	Determinación de pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada y acidez mineral libre de partículas/ceniza	52
4.3.	Concentración de trióxido de azufre y temperatura de rocío	56
4.4.	Resultados del análisis estadístico de las pruebas	60
<i>Capítulo 5.</i>		
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
5.1.	Conclusiones	70
5.2.	Recomendaciones	71
<i>Anexos</i>		
		73
A.1	Tipos de combustóleo nacional	73
A.2	Metodologías analíticas empleadas	78
A.2.1	Metodología para la determinación del pH de las partículas en agua destilada	78
A.2.2	Determinación de la acidez mineral libre de partículas/ceniza	78
A.3	Resultados de pruebas de ajuste	80
A.4	Condiciones de operación del horno en las distintas pruebas	82
A.5	Propuestas de disposición adecuada y opciones de reutilización de las cenizas volantes	85
A.6	Análisis estadístico	91
<i>Bibliografía</i>		
		100

Índice de figuras, tablas y fotografías

Figura 1.1.	Generación nacional de energía eléctrica utilizando combustóleo y gas natural (1996-2006). Elaboración propia con datos de SENER (2007)	16
Figura 1.2.	Capacidad efectiva instalada de generación. Elaboración propia con datos de CFE (2006a)	17
Figura 1.3.	Generación energía eléctrica por fuente. Elaboración propia con datos de CFE (2006a)	18
Figura 2.1.	Triángulo de la combustión	21
Figura 2.2.	Generación termoeléctrica de energía eléctrica (CFE, 2006a)	26
Figura 2.3.	Esquema de contaminación atmosférica típica. Modificado de Baukal (2004)	28
Figura 2.4.	Gráfica de equilibrio de la conversión de SO ₂ a SO ₃ utilizando un 10% de oxígeno en función a la temperatura	

	(Modificado de Squires, 1982)	31
Figura 2.5.	Reacciones que determinan la formación y agotamiento del SO_3 en función de la temperatura (Walsh y col., 1993)	32
Figura 2.6.	Catalizadores para la conversión heterogénea de SO_2 a SO_3 (Diego-Marín, 2007)	33
Figura 2.7.	Esquema de funcionamiento del medidor de punto de rocío. Modificado de Land Instruments Inc, (2006)	38
Figura 3.1.	Horno donde se realizaron las pruebas de combustión	43
Figura 3.2.	Planta piloto para dosificación del aditivo	45
Figura 3.3.	Inyectores para dosificar el aditivo en los gases de combustión	46
Figura 3.4.	Diagrama general del sistema experimental	47
Figura 3.5.	Sistema de extracción de partículas/ceniza en chimenea de donde se toman las muestras de gases de combustión	49
Figura 4.1.	Comparación de los resultados de la determinación del valor de pH de la solución acuosa de partículas en agua destilada después de la adición de la suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de las pruebas realizadas y los valores de pH reportados en la literatura para este aditivo y otros (Radway,1977).	54
Figura 4.2.	Porcentajes de remoción de SO_3 en los gases de combustión obtenidos por la adición del aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en los mismos	58
Figura 4.3.	Cambio en la temperatura de rocío observado en la comparación de los resultados obtenidos para la prueba de referencia y la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	59
Figura 4.4.	Gráfico de cajas y bigotes para la comparación de los valores de pH obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión	61
Figura 4.5.	Gráfico de cajas y bigotes para la comparación de los valores de acidez mineral libre de partículas/ceniza obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión	61
Figura 4.6.	Gráfica de medias de la concentración de SO_3 en la prueba de referencia a un nivel de confianza del 95%	63
Figura 4.7.	Gráfica de medias de la concentración de SO_3 en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza del 95%	64
Figura 4.8.	Gráfica de medias de la temperatura de rocío en la prueba de referencia a un nivel de confianza del 95%	65
Figura 4.9.	Gráfica de medias de la temperatura de rocío en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de	

	confianza del 95%	66
Figura 4.10.	Gráficos de cajas y bigotes para la comparación de los valores de concentración de SO ₃ obtenidos en las pruebas de referencia y donde se adicionó el aditivo a base de Mg(OH) ₂ en los gases de combustión para los distintos valores de % de exceso de oxígeno	67
Figura 4.11.	Gráficos de cajas y bigotes para la comparación de los valores de temperatura de rocío obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión para los distintos valores de % de exceso de oxígeno	69
Tabla 2.1.	Clasificación de los combustibles industriales (García-San-José, 2001)	24
Tabla 2.2.	Comparación entre una atmósfera pura y una atmósfera contaminada típica (Schnelle y Brown, 2002)	27
Tabla 3.1.	Determinaciones realizadas al combustóleo para su caracterización	44
Tabla 3.2.	Determinaciones que se realizan al aditivo	47
Tabla 4.1.	Resultados de la caracterización de las propiedades físicas y químicas del combustóleo	51
Tabla 4.2.	Resultados de las propiedades físicas y químicas del aditivo a base de hidróxido de magnesio	52
Tabla 4.3.	Resultados del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada en la corrida de referencia	53
Tabla 4.4.	Resultados del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión	53
Tabla 4.5.	Resultados de la determinación de acidez mineral libre de partículas/ceniza en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión	55
Tabla 4.6.	Resultados de la concentración de trióxido de azufre y temperatura de rocío para la prueba de referencia	57
Tabla 4.7.	Resultados del trióxido de azufre y temperatura de rocío para las pruebas con aditivo	58
Tabla 4.8.	Análisis del factor categórico individual de varianza de la concentración de SO ₃ en la prueba de referencia a un nivel de confianza de 95%	62
Tabla 4.9.	Análisis del factor categórico individual de varianza de la concentración de SO ₃ en la prueba donde se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza de 95%	63
Tabla 4.10.	Análisis del factor categórico individual de varianza de la temperatura de rocío en la prueba de referencia a un nivel de confianza de 95%	65
Tabla 4.11.	Análisis del factor categórico individual de varianza de la	

	temperatura de rocío en la prueba donde se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza de 95%	66
Tabla A.3.1.	Resultados de pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada y acidez mineral libre de partículas de cenizas volantes para pruebas de ajuste	80
Tabla A.3.2.	Resultados de concentración de SO ₃ y temperatura de rocío para pruebas de ajuste	81
Tabla A.4.1.	Condiciones de operación del horno para la determinación de pH y acidez mineral libre de partículas de las cenizas volantes en la prueba de referencia	82
Tabla A.4.2.	Condiciones de operación del horno para la determinación de pH y acidez mineral libre de partículas/ceniza en las pruebas con aditivo	82
Tabla A.4.3.	Condiciones de operación del horno para la medición de SO ₃ en la prueba de referencia	83
Tabla A.4.4.	Condiciones de operación del horno para la medición de SO ₃ en las pruebas con aditivos	83
Tabla A.4.5.	Condiciones de operación del horno para medición de SO ₃ en pruebas de ajuste	84
Tabla A.4.6.	Condiciones de operación del horno para medición de pH y acidez mineral libre en pruebas de ajuste	84
Fotografía 1.	Salida de la ceniza en las tolvas de los precipitadores electrostáticos hacia los contenedores	86
Fotografía 2.	Maniobra para subir los contenedores con ceniza al camión que los llevará al sitio de confinamiento controlado	86
Fotografía 3.	Ajuste de los contenedores de ceniza para su manejo seguro	87
Fotografía 4.	Vista de la zona de confinamiento de la ceniza dentro del sitio de disposición	87
Fotografía 5.	Vista de la geomembrana que recubre la zona de confinamiento	88
Fotografía 6.	Vista de los rodillos empleados para distribuir la ceniza. Derecha: Vista de pozos para lixiviados	88
Fotografía 7.	Vista de la ceniza en proceso de humectación	89
Fotografía 8.	Zona de amortiguamiento y barda perimetral	89
Fotografía 9.	Aplanadora para apisonar la ceniza	90
Fotografía 10.	Vista general del sitio de disposición controlada	90

RESUMEN

La relación entre la generación de energía y sus impactos sobre el medio ambiente es motivo de estudio en todo el mundo, por su impacto en la calidad del aire local, regional y global, así como por sus implicaciones estratégicas en el desarrollo de los países. En México, el 32% de la energía eléctrica se produce quemando hidrocarburos pesados. Los procesos de combustión generan diferentes residuos dependiendo del combustible que se queme. Entre los principales contaminantes del aire se encuentran el CO_2 , CO , NO_x , SO_x y partículas suspendidas (PM). En forma particular, las emisiones de gases ácidos a la atmósfera producidas por los óxidos de azufre (SO_2 y en menor cantidad SO_3) provocan diferentes problemas ambientales. El SO_2 es precursor de la lluvia ácida y el SO_3 al condensarse forma pequeñas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) es uno de los principales responsables de la opacidad de la pluma de gases provenientes de las centrales termoeléctricas que queman combustibles con altos contenidos de azufre. Las partículas que absorben este vapor adquieren carácter ácido y al liberarse a la atmósfera generan depósitos que afectan el ambiente local, así como a los edificios, automóviles, etc. Además, el SO_3 provoca problemas de corrosión en la zona de baja temperatura de los generadores de vapor. Considerando las diferentes ventajas y desventajas de cada una de las opciones de solución para este problema, se realizaron pruebas de combustión a nivel piloto quemando combustóleo y utilizando como aditivo en los gases de salida un producto a base de hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, también conocido como “leche de magnesia”. La finalidad de este aditivo es neutralizar las emisiones del trióxido de azufre al transformarlas en sulfatos de magnesio, antes de que sean emitidas a la atmósfera, disminuyendo de esta forma los problemas de corrosión que afectan a los equipos y el entorno local de las centrales termoeléctricas. Se describe el procedimiento experimental del proceso de evaluación de aditivos para CFE en un horno a escala piloto, ubicado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas. Se midieron los valores de pH de las soluciones acuosas de partículas en agua destilada y acidez mineral libre de partículas de la ceniza volante que se generó durante el protocolo, antes y después de la adición de hidróxido de magnesio, así como el contenido de trióxido de azufre y la temperatura de rocío en los gases. Se usaron las metodologías estandarizadas en el IIE, basadas en las normativas internacionales. Los experimentos se programaron para inyectar 3.2 kg $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /1000 kg combustóleo. Este valor, así como el sitio de inyección, se seleccionaron por medio de una simulación matemática del horno hecha previamente a la realización del protocolo experimental. Los resultados obtenidos de la prueba indican que, con una adición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a cuatro diferentes excesos de oxígeno (0.5, 1.0, 1.5, 2.0%), se obtuvieron reducciones en la concentración de trióxido de azufre desde 11-28 ppm a 4-17 ppm considerando los excesos de O_2 de 0.5 a 2.0%. Las temperaturas de rocío también bajaron con la adición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de 140-148 a 130-145°C considerando los mismos excesos de aire. Se compararon estos resultados con los encontrados en la literatura, con objeto de recomendar una segunda prueba en la que se emplee una concentración de aditivo que pudiera garantizar la eliminación completa del trióxido de azufre de los gases de salida.

Palabras clave: Neutralización, trióxido de azufre, hidróxido de magnesio, combustión, hidrocarburos pesados

ABSTRACT

The relationship between energy generation and its impacts on the environment is a research field in the world, because of its impact on local, regional and global air quality, just as its strategic implications in countries development. In Mexico, 32 percent of electric energy is produced burning residual fuel oil. The combustion processes generate different residues depending on fuel burned. Some of the principal air pollutants are CO₂, CO, NO_x, SO_x, and particulate matter. Particularly, acid gases emissions to the atmosphere such as sulfur oxides (SO₂ and, in less quantity, SO₃) cause different environmental problems. SO₂ is an acid rain precursor, and SO₃ when condensates form little drops of sulfuric acid (H₂SO₄), that is one of the main factors responsible for plume opacity in power plants that burn high sulfur fuels. Particulate matter that absorbs H₂SO₄ vapor acquires acid character and when this matter releases to the atmosphere generates deposits that affect local environment, as well as, buildings, cars, etc. Besides, SO₃ produce corrosion problems in low temperature zone of steam generators. Considering the advantages and disadvantages of every possible solutions for this problem, combustion pilot tests were realized burning heavy fuel oil and using magnesium hydroxide Mg(OH)₂ as an additive on exit gases. The main objective of this additive is the neutralization of sulfur trioxide emissions transforming them to magnesium sulfate before releasing them to the atmosphere. As a result, the corrosion problems that affect equipments and local power plant environment can be reduced. An experimental procedure of additive evaluation process to CFE in a pilot burner located in the Electrical Investigations Institute (IIE) is described. The pH values of aqueous particulate solution in distillate water and mineral free acidity of the fly ash particulates that were generated during the tests were measured before and after the magnesium hydroxide addition, as well as the sulfur trioxide contents and the gases dew point temperature. IIE standard methodologies were used. These are based on international guidelines. The experiments were programmed to inject 3.2 kg Mg(OH)₂/1000 kg of heavy fuel oil. This value, as well as the place of injection were selected through a previous mathematical simulation of the burner. The results obtained in the tests indicate that with the Mg(OH)₂ addition at four different oxygen excess (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0%), reductions in sulfur trioxide concentration from 11-28 ppm to 4-17 ppm can be attained considering the oxygen excess of 0.5 to 2.0%. Similarly, the dew point temperatures were reduced with the Mg(OH)₂ addition from 140-148°C to 130-145°C considering the same air excesses. These results were compared with literature data in order to suggest a second test in which the use of additive concentrations might guarantee the complete elimination of sulfur trioxide in exit gases.

Key words: Neutralization, sulfur trioxide, magnesium hydroxide, combustion, heavy hydrocarbon

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática

La demanda de energía eléctrica en el mundo ha ido aumentando con el paso de los años debido a las diferentes actividades realizadas por la sociedad. A diferencia de energías primarias como los hidrocarburos y el gas natural; la energía eléctrica no puede almacenarse económicamente en cantidades significativas, por lo cual su proceso de producción debe adaptarse a la demanda de energía solicitada.

En México, gran parte de la electricidad se ha generado en centrales termoeléctricas utilizando como combustible combustóleo; en la actualidad hay una tendencia a disminuir el uso de este combustible y reemplazarlo con gas natural. En la Figura 1.1. se puede observar la generación de electricidad utilizando ambos combustibles en los últimos diez años.

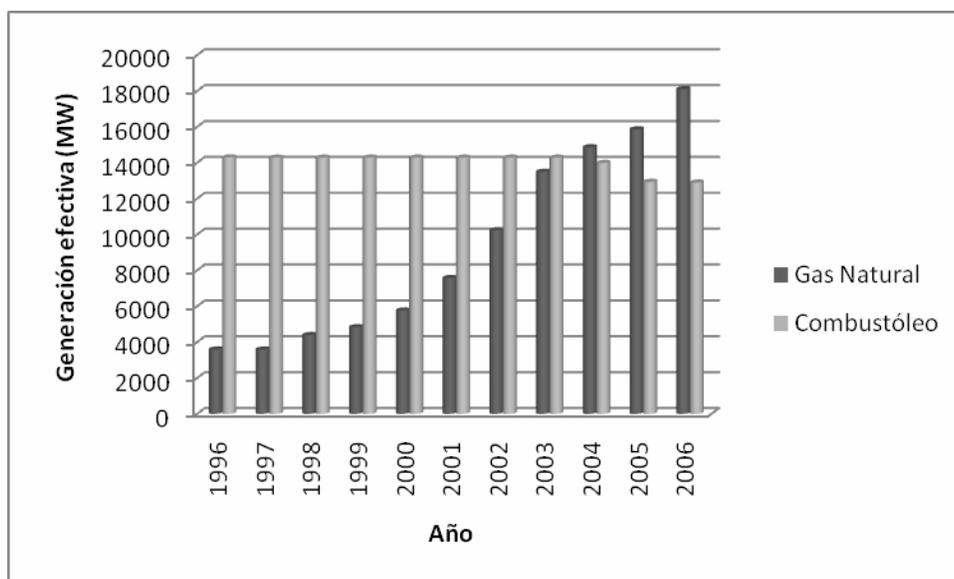


Figura 1.1. Generación nacional de energía eléctrica utilizando combustóleo y gas natural (1996-2006). Fuente: elaboración propia con datos de SENER (2007)

De acuerdo con información proporcionada por la Comisión Federal de Electricidad (CFE, 2006a), casi 68% de la producción nacional de electricidad se realiza en centrales

termoeléctricas que usan hidrocarburos para su funcionamiento (Figura 1.2); entre las termoeléctricas, las que utilizan combustóleo aportan el 43% de la generación total, como se muestra en la Figura 1.3.

Debido a que el combustóleo utilizado contiene una cantidad considerable de azufre (2 a 4% aproximadamente), al llevarse a cabo el proceso de combustión que tiene lugar en dichas centrales este azufre se oxida generando los óxidos de azufre (SO_x). Los SO_x comprenden principalmente dos compuestos que son el dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3).

Las emisiones de SO_3 al reaccionar con el vapor de agua presente forman ácido sulfúrico (H_2SO_4) en las zonas de baja temperatura del generador de vapor o bien a la salida de la chimenea del sistema a la atmósfera. Cuando dichas emisiones se encuentran en concentraciones elevadas contribuyen a la formación de la pluma de gases afectando la visibilidad. Por otro lado, los aerosoles absorben este compuesto, obteniendo un carácter ácido que puede ocasionar problemas ambientales y de salud pública.

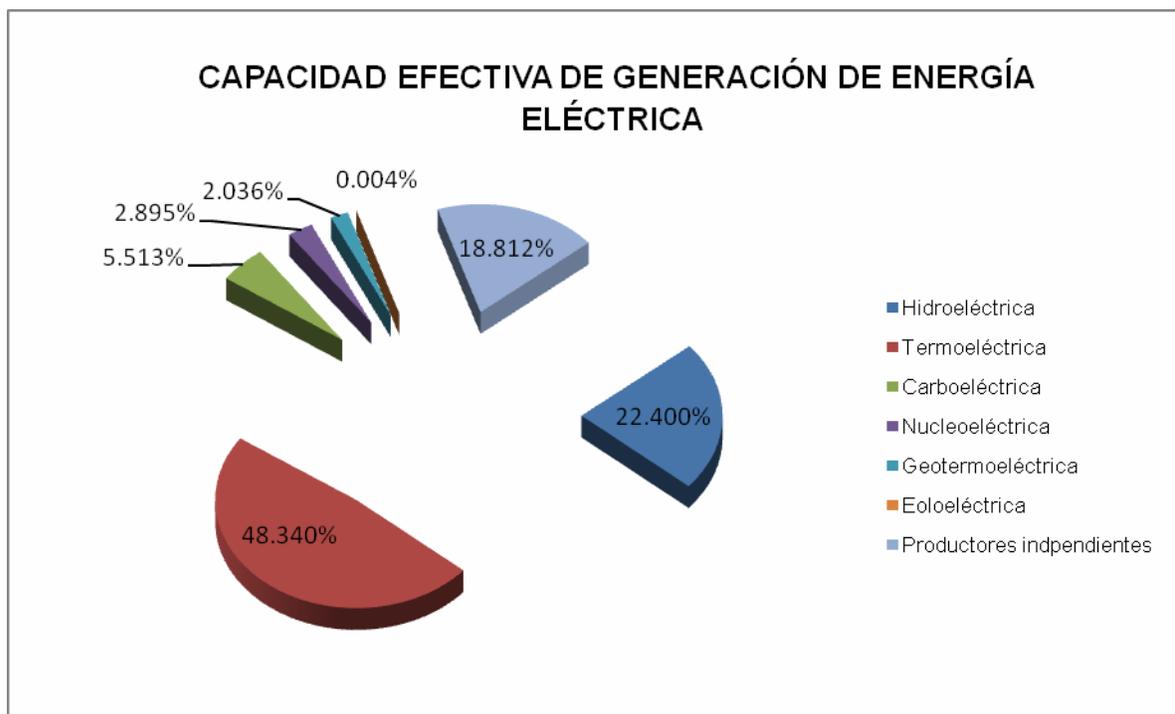


Figura 1.2. Capacidad efectiva instalada de generación. Fuente: Elaboración propia con datos de CFE (2006a)

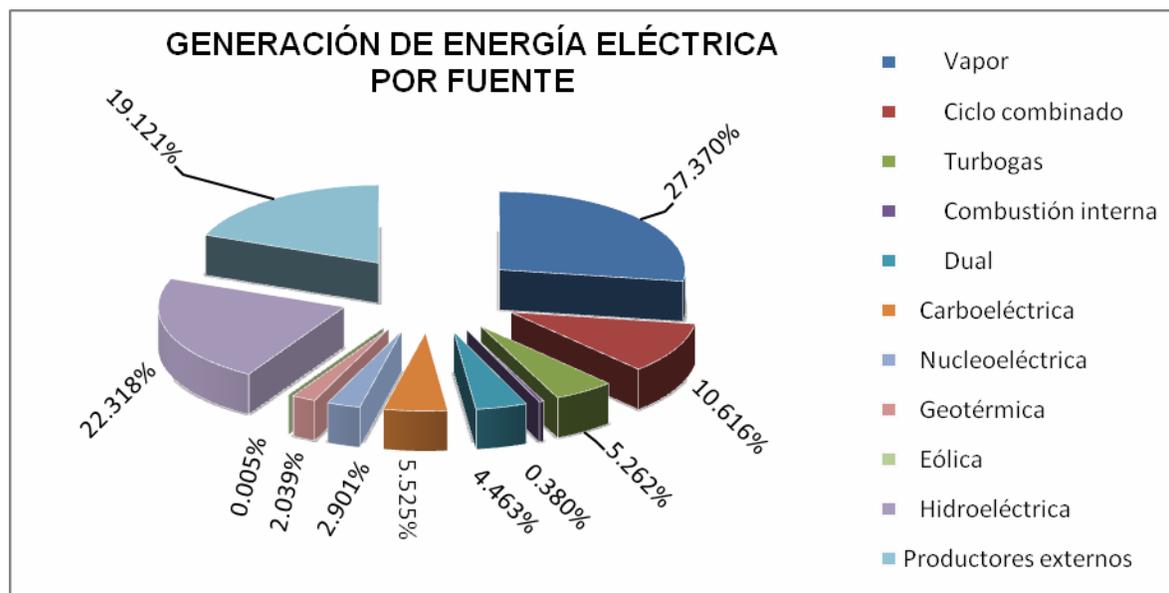


Figura 1.3. Generación energía eléctrica por fuente. Fuente: Elaboración propia con datos de CFE (2006a)

Es debido a este carácter ácido, especialmente cuando se adsorben en las partículas volantes, que en la cercanía de las centrales dañan las estructuras de los edificios, pinturas de automóviles, monumentos históricos, instalaciones turísticas, etc. Esta situación ha creado disgusto en los vecinos de las centrales, el cual se ha incrementado con el paso del tiempo en virtud del crecimiento y expansión urbana y de las infraestructuras turísticas hacia la zona de influencia de las centrales (Combustión Tecnificada, 2006; Garfias-y-Ayala y Barojas-Weber, 1995).

De manera adicional, es importante reducir las emisiones de SO_3 debido a que este contaminante afecta a los ecosistemas locales y en mayor medida a los equipos provocando problemas de corrosión y ensuciamiento (incrustaciones), por lo que se puede decir que este contaminante produce daños cuya reparación es muy costosa.

En México, a lo largo de muchos años, se han presentado diferentes ocasiones en las cuales se ha exigido a las autoridades y a los directivos de las centrales que den solución a problemas específicos de lluvia ácida producidos en mayor cantidad por el SO_2 , y no se han reportado casos especiales por presencia de SO_3 . De manera particular, se pueden mencionar los casos

de las termoeléctricas de Petacalco, Tuxpan, Punta Prieta y, más recientemente, el caso de Salamanca. Este último ha sido muy comentado en los periódicos nacionales debido a que no sólo se ha afectado la visibilidad del lugar, sino que ha habido daños en cultivos y cuerpos de agua, deterioro de la salud de la población (especialmente la de niños y ancianos) y, en forma particular, ha afectado todo el ecosistema del lugar causando la muerte de aves principalmente (Álvarez, 2007).

Con objeto de resolver la problemática antes mencionada, existen en el mercado diferentes soluciones técnicas a nivel industrial, algunas patentadas y otras que se ofrecen como desarrollos tecnológicos (Castro-González y col., 2001, 2004). En esta investigación se hace énfasis en la utilización de los aditivos para la eliminación del SO_3 . En este caso específico se analizó el efecto neutralizante del hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, también conocido como “leche de magnesia”, sobre el SO_3 presente en los gases de chimenea previo a su liberación a la atmósfera.

1.2. Objetivo

Estudiar a nivel piloto el efecto del hidróxido de magnesio en la neutralización del trióxido de azufre presente en los gases de combustión.

1.3. Metas

Las metas requeridas para alcanzar el objetivo planteado fueron las siguientes:

- ♣ Explicación de algunos de los principales mecanismos de formación del trióxido de azufre dentro de los generadores de vapor.
- ♣ Identificación de algunos de los factores más importantes que determinan la efectividad del hidróxido de magnesio que se utiliza como aditivo para la mitigación de emisiones ácidas, como el tamaño de partícula de aditivo, del sitio de adición a la salida del horno, aprovechando los modelos matemáticos ya generados por investigadores que plantean el uso de este aditivo (Smyrniotis y Rivera, 2004), para la realización de un protocolo de pruebas en el Instituto de Investigaciones Eléctricas.

- ♣ Realización de un protocolo experimental con una concentración dada de hidróxido de magnesio usando como referencia una corrida sin la adición de este compuesto.
- ♣ Evaluación de los resultados del protocolo con respecto a los reportados en la literatura

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

2.1. Definición de combustión

Se entiende por combustión, la reacción de oxidación de un combustible. Ésta tiene lugar cuando el combustible entra en contacto, bajo ciertas condiciones, con oxígeno generalmente procedente del aire atmosférico (Lapuerta-Amigo y Hernández-Adrover, 1998).

La combustión en un proceso industrial, se puede definir como la rápida oxidación de los hidrocarburos que componen los combustibles para generar grandes cantidades de energía, la cual será utilizada en algunas operaciones específicas en la industria, como son el calentamiento y el proceso de fundición, entre muchos otros.

2.2. Generalidades del proceso de combustión

Todo proceso de combustión se compone de tres fases: iniciación, propagación y extinción. Para que una combustión se lleve a cabo es necesario contar con tres elementos esenciales: un combustible, un comburente que generalmente es el oxígeno presente en el aire y la energía de activación que es el elemento desencadenante de la reacción (Baukal, 2004).

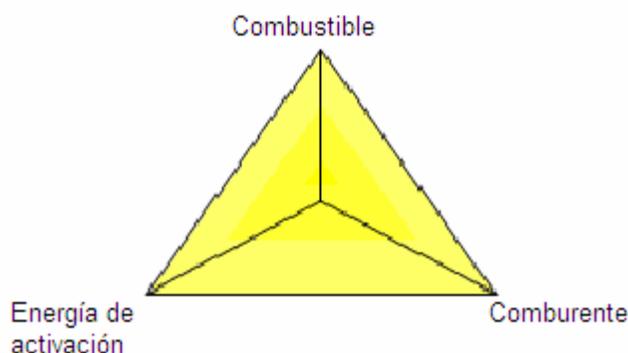


Figura 2.1. Triángulo de la combustión

La combustión es una reacción exotérmica, por lo cual existirá desprendimiento de energía en forma de calor y en muchas ocasiones también de luz.

Las reacciones de combustión transcurren en fase gaseosa por una sucesión de reacciones rápidas en cadena, la velocidad del proceso global está basada en los factores externos como concentraciones, velocidad de mezcla combustible-aire, etc. (Centro de Estudios de la Energía, 1993).

De acuerdo con estos antecedentes los procesos de combustión se pueden clasificar de la siguiente manera:

- ♣ Combustión completa o perfecta
- ♣ Combustión estequiométrica
- ♣ Combustión incompleta

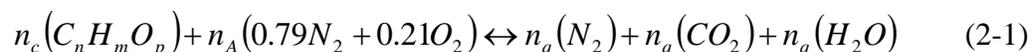
A continuación se explica brevemente en qué consiste cada uno de estos tipos de combustión.

2.2.1. Combustión completa o perfecta

Una combustión se puede considerar completa cuando todos los elementos que componen el combustible son oxidados totalmente. Cuando el combustible es un hidrocarburo los productos típicos de una combustión completa son: CO₂, H₂O, SO₂ y NO₂.

2.2.2. Combustión estequiométrica

Este tipo de combustión es una variante de la combustión completa y la diferencia es que se realiza con la cantidad mínima de aire para obtener la cantidad necesaria de oxígeno para oxidar a totalidad los componentes del combustible. La reacción química que representa este tipo de proceso es la siguiente (Lapuerta-Amigo y Hernández-Adrover, 1998):



donde:

n_c es el número de moles del combustible,

n_a es el número de moles del aire,

n_q es el número de moles de los productos de combustión

Este tipo de combustión es ideal y sólo es posible realizarla en laboratorio, debido a que requiere que la mezcla aire-combustible sea total y homogénea, ya que si esto no se cumple, en algunas zonas la combustión puede realizarse con exceso o defecto de aire.

2.2.3. Combustión incompleta

La combustión incompleta es aquella en la que los gases de combustión contienen compuestos parcialmente oxidados, como el CO. Este tipo de combustión puede llevarse a cabo por defecto o exceso de aire (Centro de Estudios de la Energía, 1993).

En una combustión incompleta no se cuenta con la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completamente el combustible, ya sea porque no se suministró suficiente aire o porque el que se suministró no se mezcló bien. Es por esto que entre los productos (además de CO₂, SO₂ y H₂O) se pueden encontrar C, CO y H₂, que también se conocen como “no quemados”.

Por otro lado, en la combustión con exceso de aire la cantidad de aire utilizada es mayor que la necesaria para que se lleve a cabo la combustión estequiométrica.

2.3. Los combustibles industriales

Los combustibles industriales son los que, preferentemente, aportan la energía primaria para actividades industriales. Su consumo está ligado, por lo tanto, a las necesidades de energía de la propia industria básica y al desarrollo social a través del consumo de energía para su uso doméstico (Lapuerta-Amigo y Hernández-Adrover, 1998).

Este tipo de combustibles puede clasificarse de diversas formas ya sea por su origen (fósiles o no fósiles), su grado de preparación (natural o artificial) o bien la fase en la que se presenten (estado de agregación). Dicha clasificación se muestra más a detalle en la Tabla 2.1.

Existen diferentes factores que van a influir en el uso de un combustible industrial. Entre los principales se pueden mencionar: costo, disponibilidad, necesidad de conservación del medio ambiente, etc.

Los combustibles industriales deben cumplir con ciertas características que servirán como parámetros importantes en lo que se refiere a su almacenamiento, manejo y utilización, como son: la viscosidad, inflamabilidad, contenido de azufre, contenido de cenizas, contenido de agua y el poder calorífico.

A pesar de la amplia gama de combustibles industriales mencionados en la Tabla 2.1, en México los combustibles más utilizados para actividades industriales y, en especial para generación de energía eléctrica, son fundamentalmente el gas natural, el carbón y el combustóleo.

*Tabla 2.1. Clasificación de los combustibles industriales
(Fuente: García-San-José, 2001)*

Sólidos	Naturales	Maderas y residuos vegetales	
		Carbón	Turbas
			Lignitos
			Hullas
		Antracita	
	Artificiales	Coques (Carbón y petróleo)	
Aglomerados y briquetas			
Carbón vegetal			
Líquidos	Alcoholes	Naturales (fermentación e hidrólisis)	
		Artificiales	
	Residuales	Lejías negras	
	Derivados de Petróleo	Gasóleos	
Combustóleos			
Gaseosos	Residuales	Fuel-gas	
	Gas natural	Diferentes familias	
	Gases licuados de petróleo	Propanos y butanos	
	Artificiales o elaborados	Gas de alto horno	
		Gas de coque	
		Gas pobre	
		Gas de agua	
		Gas de ciudad	
Biogás	Reactores o rellenos sanitarios		

2.3.1. El combustóleo nacional

En México, se preparan tres tipos de petróleo crudo para exportación (IMP, 2007):

- ✦ *Crudo maya pesado*: Densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso
- ✦ *Crudo del Istmo ligero*: Densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso
- ✦ *Crudo Olmeca extra ligero*: Densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso

Es de la refinación de dichos crudos que se obtienen los aceites residuales del petróleo, conocidos en México como combustóleo. La composición del combustóleo va a ser diferente dependiendo de la naturaleza del crudo y del proceso de refinación del cual proviene. Es importante mencionar que, dentro del proceso de refinación, la composición química de este combustible no cambia, por lo cual, el factor del cual depende mayormente su composición es del tipo de petróleo crudo del cual proviene.

El combustóleo producido en nuestro país está constituido por carbón (84 a 87%), hidrógeno (10 a 14%), oxígeno y nitrógeno (2.6%), azufre (2.5 a 4%) y pequeñas cantidades de vanadio, níquel y sodio. Además, el combustóleo nacional se ha caracterizado por su alto contenido de asfaltenos y su dificultad para ser quemado debido a su alta viscosidad (Departamento de Difusión, 1998).

En el Anexo A.1 se muestran las hojas de especificaciones técnicas de los combustóleos nacionales donde se puede observar la composición general de cada uno de ellos.

2.4. El proceso de combustión en una central termoeléctrica

Dentro de las centrales termoeléctricas se pueden encontrar cuatro formas de energía (Lapuerta-Amigo y Hernández-Adrover, 1998):

- I. Energía química: contenida en el combustible
- II. Energía térmica: liberada en la combustión
- III. Energía mecánica: producida en la turbina
- IV. Energía eléctrica: generada en el alternador

Estas transformaciones se pueden observar de manera conjunta en el esquema de la Figura 2.2. En general, dentro de dichas centrales, una vez que el combustible llega a la caldera se da el proceso de combustión el cual va a producir energía en forma de calor. Este calor se va a utilizar para transformar el agua que pasa por el haz de tubos de la caldera en vapor. Dicho vapor de agua a presión mueve los álabes de la turbina generando energía mecánica que hace girar un alternador que se encuentra conectado a ella produciendo de esta manera energía eléctrica. Posteriormente, el vapor ya con una presión menor es enviado a los condensadores

para al enfriarse retornar a los tubos que conforman las paredes de la caldera, volviendo a iniciar el ciclo de esta forma.

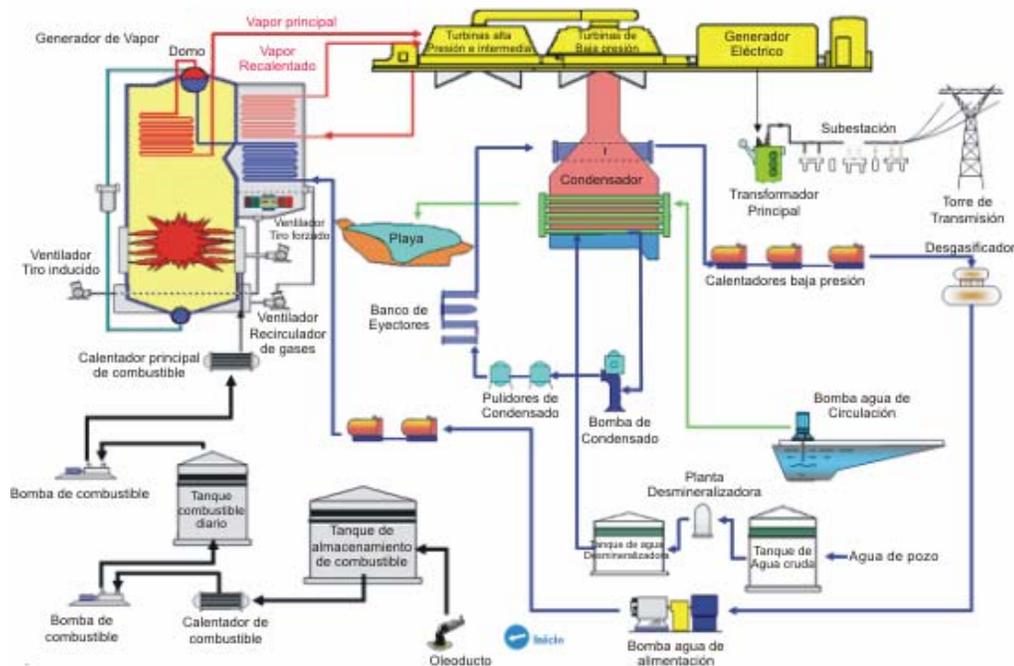


Figura 2.2. Generación termoeléctrica de energía eléctrica (CFE, 2006a)

2.5. Emisiones contaminantes derivadas del proceso de combustión en centrales termoeléctricas

Muchos de los compuestos considerados como contaminantes del aire se encuentran en la atmósfera de manera natural como productos de algunos procesos que se llevan a cabo en la misma naturaleza. Lo que ha hecho que estos compuestos generen una preocupación latente son las cantidades en que son vertidos o emitidos a la atmósfera debido a los procesos de combustión industrial.

En la Tabla 2.2 se muestra una comparación entre lo que se considera una atmósfera pura y una atmósfera contaminada típica.

De la misma forma, en la Figura 2.3 se puede observar un esquema que representa los principales contaminantes o residuos generados durante un proceso de combustión y los problemas generales que se producen por estos.

Tabla 2.2. Comparación entre una atmósfera pura y una atmósfera contaminada típica (Schnelle y Brown, 2002)

Componente	Aire considerado puro	Atmósfera contaminada típica
Partículas	10-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	260-3200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dióxido de azufre	0.001-0.01 ppm	0.02-3.2 ppm
Dióxido de carbono	300-330 ppm	350-700 ppm
Monóxido de carbono	1 ppm	2-300 ppm
Óxidos de nitrógeno	0.001-0.01 ppm	0.30-3.5 ppm
Hidrocarburos totales	1 ppm	1-20 ppm
Oxidantes totales (O_3 , H_2O_2 , etc.)	0.01 ppm	0.01-1 ppm

El impacto ambiental producido por los generadores de vapor de las centrales termoeléctricas estará en función del tipo de combustible utilizado, calidad y cantidad consumida del mismo, además del diseño del quemador, el horno y el sistema de combustión utilizado (Stern, 1977). Las principales emisiones generadas por este tipo de centrales al quemar combustibles fósiles son: partículas sólidas de carbono no quemadas y en forma gaseosa se encuentra la presencia de dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno.

Es importante mencionar que las emisiones de partículas y los SO_x son las que han cobrado mayor importancia en el control de la contaminación del aire en la operación de las centrales hasta ahora. El control de CO_2 será la prioridad más importante a futuro debido a todo el problema del calentamiento global y cambio climático.

2.5.1. Óxidos de azufre

La aparición de los SO_x en los gases de combustión depende de diferentes factores como son: composición del combustible, sistemas de control de las emisiones gaseosas generadas, características de la ceniza, diseño de los sistemas de combustión, entre otros (Hedley, 1961). Dentro del conjunto de los SO_x se incluyen SO , S_2O , S_nO , SO_2 , SO_3 y SO_4 . Aunque el SO y el S_2O son importantes cinéticamente en el proceso de oxidación del azufre, a temperatura ambiente son inestables y reactivos por lo que no suelen encontrarse entre los principales productos de dicha reacción. En el caso de la combustión de los combustibles fósiles con alto contenido de azufre los productos más estables son el SO_2 y el SO_3 (Hesketh, 1991).

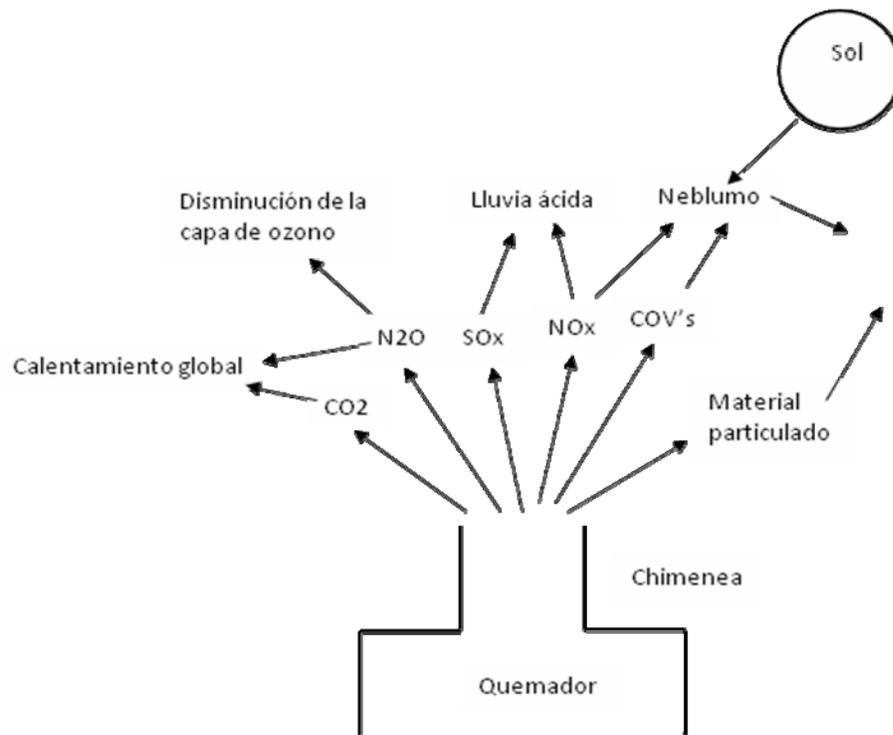


Figura 2.3. Esquema de contaminación atmosférica típica. Modificado de Baukal (2004)

Bajo condiciones de combustión típicas, prácticamente todo el azufre es oxidado a dióxido de azufre (SO₂) como se muestra en la siguiente reacción:



La cantidad de SO₂ formada es completamente independiente de la forma en que se encuentra el azufre en el combustible, es decir no es relevante si se presenta de manera inorgánica (ácido sulfhídrico, sulfuros) o bien orgánica (tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos).

Adicionalmente, una pequeña cantidad del SO₂ producido continúa oxidándose hasta formar SO₃. Aproximadamente, de 1 al 4% del SO₂ formado durante la combustión se convierte en SO₃.

La distribución de equilibrio de los SO_x tiende a cambiar hacia el SO₃ conforme baja la temperatura, así que la concentración de SO₃ justo después de la entrada del horno se

determina por las velocidades relativas de las reacciones de formación y enfriamiento de los productos de combustión en esta zona (Walsh y col., 1993).

2.6. Formación del trióxido de azufre

Como se mencionó anteriormente, debido a la oxidación de los combustibles azufrados en los sistemas de combustión se genera el SO_2 y una pequeña cantidad de SO_3 .

La conversión de SO_2 a SO_3 depende de varios factores como son la temperatura alcanzada por el horno durante la combustión, concentración de oxígeno presente, tiempo de residencia en la zona de la flama y en la zona de los precalentadores y economizadores, así como la presencia de catalizadores que aceleren el proceso de oxidación (Rousseau y col., 1986).

La concentración de trióxido de azufre a la salida de la chimenea de dichos generadores de vapor se encuentra dentro del intervalo de 5 a 50 centímetros cúbicos por metro cúbico o vpm (Squires, 1982).

Se ha encontrado en la literatura que existen tres diferentes mecanismos de oxidación a través de los cuales se forma el trióxido de azufre dentro de los generadores de vapor y dichos mecanismos son:

- I. Oxidación homogénea de SO_2 por oxígeno molecular
- II. Oxidación homogénea de SO_2 por oxígeno atómico
- III. Oxidación heterogénea de SO_2 a SO_3

A continuación se explica brevemente cada uno de estos mecanismos.

2.6.1. Oxidación homogénea de SO_2 por oxígeno molecular

La formación de SO_3 debido a la oxidación homogénea de SO_2 por el oxígeno molecular sin catalizar ocurre de la siguiente manera:



Esta reacción es favorecida en mayor medida a temperaturas bajas, ya que a temperaturas altas las concentraciones teóricas de equilibrio no son alcanzadas debido al corto tiempo de residencia de los gases de combustión.

Dicho en otras palabras, el equilibrio químico en la reacción favorece fuertemente al SO_2 en la flama. Cuando los gases se enfrían el equilibrio cambia hacia el SO_3 y la velocidad de reacción baja rápidamente. Por debajo de los 400°C , el equilibrio favorece la presencia de SO_3 mientras que arriba de los 1100°C la especie predominante es el SO_2 (Flores-Moreno, 1991). En la Figura 2.4 se puede observar que a medida que la temperatura disminuye dentro de un generador de vapor, el equilibrio del sistema $\text{SO}_2/\text{SO}_3/\text{O}_2$ corresponde a una conversión de SO_2 a SO_3 casi total; aunque esto no ocurre en un sistema real. Esto se puede explicar de la siguiente manera, una caldera que utiliza hidrocarburos como combustible puede llegar a alcanzar temperaturas mayores a 1700°C en la flama, con lo cual el equilibrio químico entre el SO_2 y el SO_3 favorecerá la formación de SO_2 en esta zona. Es importante mencionar que en esta etapa las velocidades de reacción son rápidas y se pueden llegar a alcanzar concentraciones de 1 a 2 vpm de SO_3 . Conforme los gases se van enfriando (con una velocidad típica de 200 K s^{-1}) el equilibrio cambia y comienza a favorecer la presencia de SO_3 y las velocidades de reacción disminuyen rápidamente. En algún punto de esta reacción el equilibrio no logra mantenerse y poco después la reacción termina y la concentración de SO_3 se “congela” por lo cual no llega a alcanzar valores muy altos (Squires, 1982).

2.6.2. Oxidación homogénea de SO_2 por oxígeno atómico

Gran parte de la literatura revisada indica que el equilibrio entre el SO_2 y el oxígeno en la zona de la flama se ve alterado de alguna manera, ya que la cantidad de SO_3 que se forma realmente dentro de los generadores de vapor de las centrales termoeléctricas es mucho mayor a la que se espera teóricamente.

Es por esto, que se puede decir que existe una especie oxidante muy reactiva en la zona circundante a la flama y en la flama misma, que es absorbida por las sustancias oxidables como es el SO_2 , generando de esta manera un exceso de SO_3 debido a la presencia del oxígeno atómico que es suministrado en exceso para obtener una combustión completa (Flores-Moreno, 1991).

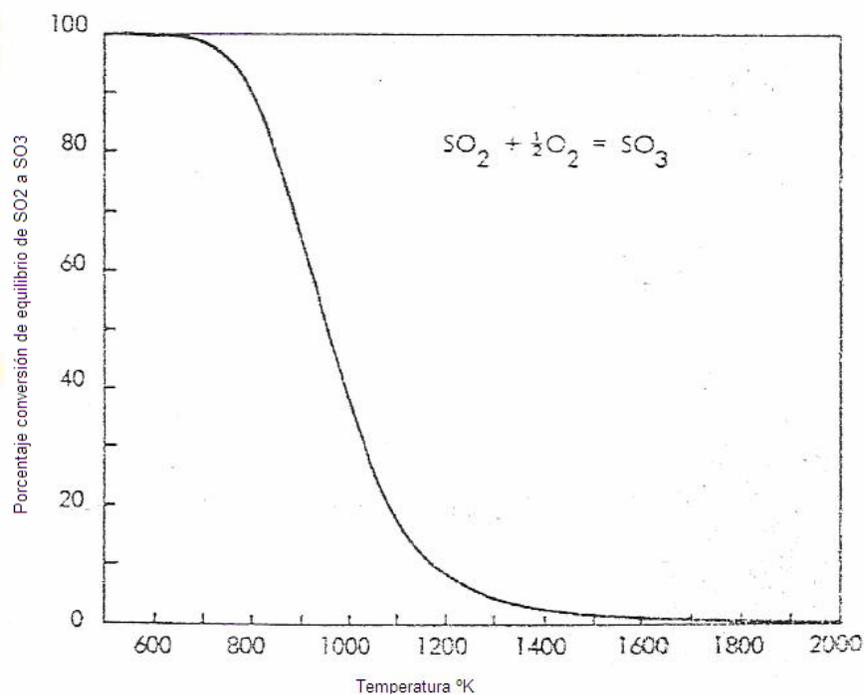


Figura 2.4. Gráfica de equilibrio de la conversión de SO_2 a SO_3 utilizando un 10% de oxígeno en función a la temperatura (Modificada de Squires, 1982)

Dicho proceso de oxidación puede ser representado a través de la siguiente reacción:



donde M es conocido como tercer cuerpo y está encargado de absorber la energía excedente producida de la colisión entre el SO_2 y el O_2 .

Los átomos de oxígeno presentes en la flama y disponibles para reaccionar con el SO_2 provienen de dos procesos que son (Flores-Moreno, 1991):

- A. Descomposición térmica del oxígeno molecular en exceso a altas temperaturas ($>$ a 1000°C)
- B. Disociación de moléculas de oxígeno en exceso por colisión con moléculas de dióxido de carbono activado existentes en flamas.

De acuerdo con la información consultada, se ha observado que el proceso de formación del SO_3 es extremadamente dependiente a la temperatura como se muestra en la Figura 2.5.

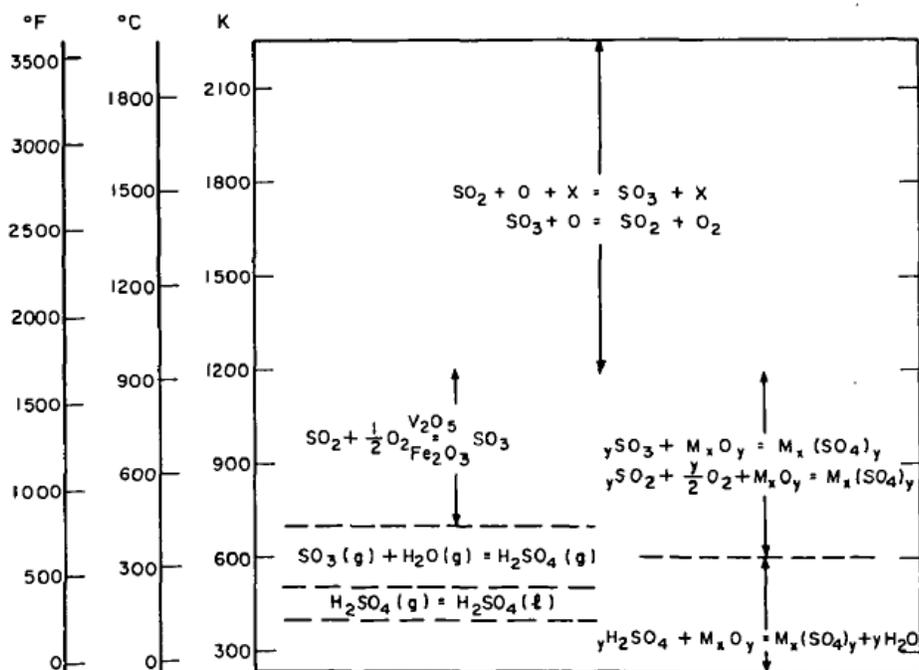


Figura 2.5. Reacciones que determinan la formación y agotamiento del SO_3 en función de la temperatura (Walsh y col., 1993)

2.6.3. Oxidación heterogénea de SO_2 a SO_3

El aceite residual de petróleo o combustóleo contiene cantidades traza (generalmente menores a 200 ppm) de distintos metales de transición como son el vanadio, níquel, hierro y algunos metales alcalinos como el sodio y potasio (Squires, 1982).

Por mucho tiempo, se ha sabido que los óxidos de estos metales tienen la capacidad de actuar como catalizadores en la oxidación de SO_2 a SO_3 llevando a cabo una reacción heterogénea (la reacción tiene lugar en los sitios activos de la superficie del catalizador sólido).

Esta oxidación de SO_2 a SO_3 por acción catalítica es dependiente de la temperatura con una alta conversión en el intervalo de 550 a 900 $^{\circ}\text{C}$ (Flores-Moreno, 1991). Dicho efecto se puede observar de forma más clara en la Figura 2.6.

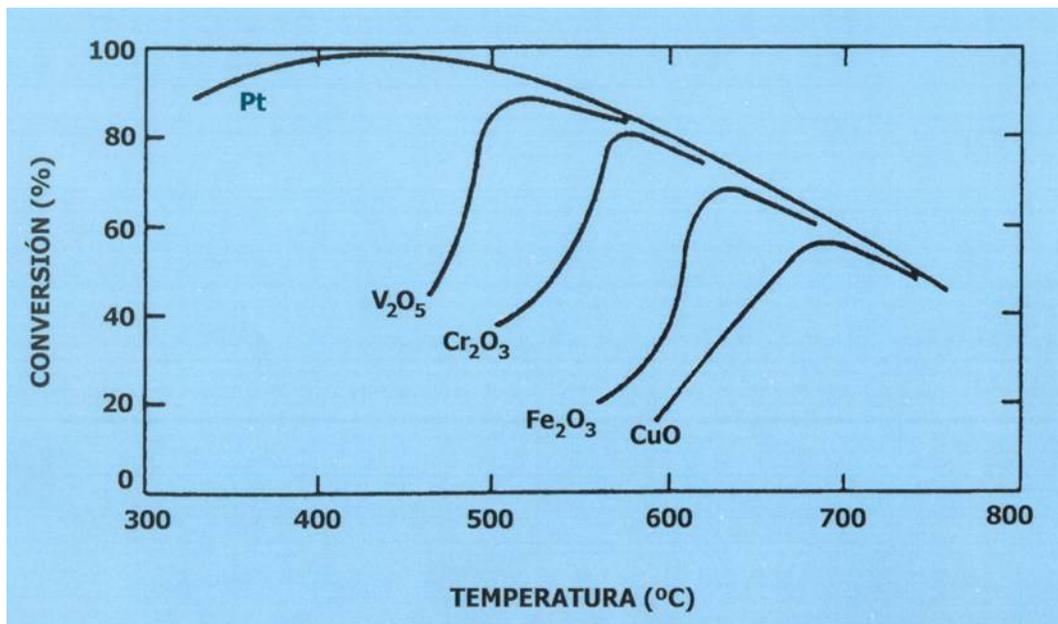


Figura 2.6. Catalizadores para la conversión heterogénea de SO₂ a SO₃
(Diego-Marín, 2007)

El mecanismo por el cual se forman estos catalizadores se puede explicar de la siguiente manera:

Según Squires, el primer paso de este mecanismo tiene lugar cuando el sodio contenido en el aceite residual se oxida para formar Na₂O que al entrar en contacto con los SO_x dará lugar a los sulfatos de sodio (Na₂SO₄). Estos sulfatos tienen un bajo punto de fusión y se depositan en forma de una película viscosa sobre las superficies de transferencia de calor, como los tubos de los sobrecalentadores. Una vez que las partículas de ceniza contenidas en el combustible impactan estas superficies son atrapadas por la película y de esta manera comienza la acumulación de depósitos. El Fe y el V contenidos en las cenizas atrapadas por la película reaccionan con el SO₂ para oxidarlo catalíticamente hasta SO₃. Posteriormente, el SO₃ puede reaccionar con los depósitos para formar sales complejas como son: Na₂Fe(SO₄)₃, que es un fuerte corrosivo para los tubos de acero de los equipos.

En el caso del vanadio, los productos iniciales de su combustión son el trióxido y tetraóxido de vanadio, una oxidación posterior acelerada por altos niveles de exceso de oxígeno, dará lugar a la formación de pentóxido de vanadio (V₂O₅), el cual es considerado como uno de los mejores catalizadores para la conversión de SO₂ a SO₃ (Flores-Moreno, 1991).

Es importante mencionar que estos catalizadores fortalecen su acción y propiedades dependiendo de distintos factores como son: la composición de la ceniza contenida en el combustible, el grado de ensuciamiento de los tubos de los sobrecalentadores, la geometría del horno (área superficial disponible), la temperatura de los gases de combustión, así como la concentración de oxígeno presente en la corriente de gases.

Tomando en cuenta la información anterior, se puede observar que es posible que la cantidad de SO_3 formada por este último mecanismo sea mayor que la cantidad formada por los mecanismos de oxidación homogénea.

2.7. Efectos adversos causados por el SO_3

El vapor de ácido sulfúrico es uno de los contaminantes que provoca mayores problemas y al no controlarse o combatirse a tiempo, genera un costo ambiental, mecánico y de operación en los equipos muy elevado.

El SO_3 presente en los gases de combustión comienza a hidrolizarse para formar vapor de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a temperaturas cercanas a los 530°C dentro de los precalentadores de aire.

Esta reacción es completa cuando la temperatura del flujo de gases se encuentra entre los 180 a 200°C (Moretti y col., 2006).

La condensación de este vapor en la zona de baja temperatura de los generadores de vapor causa una serie de problemas de operación y mantenimiento de los equipos.

De acuerdo con la información presentada por Smyrniotis y Rivera, el tamaño promedio de las gotas de ácido es alrededor de $0.1 \mu\text{m}$, por lo cual estas gotas muestran el mismo comportamiento que las moléculas de los gases, dichas gotas son tan pequeñas que es casi imposible controlarlas.

Entre los principales efectos negativos se puede mencionar los siguientes:

- * Impacto en los equipos
- * Impacto al medio ambiente
- * Impacto a la salud de la población

2.7.1. Impacto en los equipos

Uno de los principales problemas que presentan los generadores de vapor debido a las altas concentraciones de SO_3 es la corrosión de la zona de baja temperatura. Dicha corrosión daña los ventiladores, ductos, precipitadores, precalentadores de aire y chimeneas, entre otros (Rousseau y col., 1986).

Esto tiene lugar debido a que, como se mencionó anteriormente, el SO_3 reacciona con la humedad presente en los gases de combustión formando H_2SO_4 que, al alcanzar una temperatura por debajo de su punto de rocío, condensa sobre las áreas de baja temperatura, logrando corroer los componentes con los que tiene contacto.

Según Srivastava y col. (2004), el punto de rocío varía con la concentración de H_2SO_4 y agua en el flujo de gases, el valor típico se encuentra alrededor de 95°C cuando se tienen condiciones de baja humedad y concentración de ácido y alrededor de 150°C cuando se manejan altas condiciones de humedad y concentración de ácido.

Otro efecto importante que impacta a los equipos es el ensuciamiento de las superficies de transferencia de calor, ya que se forman depósitos de sulfatos que restringen el flujo de aire afectando la operación de los equipos involucrados (precalentadores de aire, ventiladores, etc.), así como su costo de mantenimiento (Southwest Research Institute, 1988).

2.7.2. Impacto al medio ambiente

Las emisiones de SO_3 provenientes del proceso de generación de energía eléctrica a través de la quema de combustibles fósiles pueden causar diferentes impactos negativos en el medio ambiente.

Si la temperatura de la chimenea es lo suficientemente baja y las concentraciones de vapor de agua y H_2SO_4 son bastante altas, la condensación del vapor del ácido resulta en la formación de una pluma “azul” que afecta la visibilidad local (Srivastava y col., 2004).

La opacidad de la pluma de gases que afecta a la visibilidad tiene cuatro componentes principales que son, según Smyrniotis y Rivera (2004): los óxidos de nitrógeno (NO_x), el carbono no quemado, la ceniza volante y el vapor de ácido sulfúrico. El caso específico de la pluma “azul” de gases, es influenciada en mayor medida por altas concentraciones de especies

condensadas y partículas de ceniza volante presente en los gases de chimenea (Srivastava y col., 2004).

Otro de los problemas que llega a afectar al medio ambiente es la deposición local de aerosoles ácidos que incluyen principalmente partículas de carbono no quemado y ceniza volante que han absorbido el ácido sulfúrico presente. Estas partículas generalmente se adhieren a las superficies de las zonas de baja temperatura y llegan a ser arrastradas nuevamente por el flujo de gases y liberadas a la atmósfera posteriormente creando estos depósitos (Rousseau y col., 1986).

2.7.3. Impacto a la salud de la población

En cuanto a la afectación a la salud de la población, las emisiones de SO_3 pueden llegar a ocasionar diferentes problemas dependiendo de la concentración en la que se encuentren. Cuando se tiene una exposición aguda el H_2SO_4 , llega a ser corrosivo para los tejidos, puede presentarse peritonitis y perforación gástrica seguidas de un colapso nervioso. La inhalación de este compuesto puede causar daño pulmonar grave (irritación, edema pulmonar, etc.) y gangrena. Además afecta a los ojos hasta llegar a perder la visión. En caso de ingestión, dicho compuesto corroe las membranas mucosas de boca, garganta y esófago. En caso de contacto con la piel puede llegar a ocasionar quemaduras de tercer grado. Finalmente, si se sufre una exposición crónica al SO_3 puede causar traqueobronquitis, conjuntivitis, gastritis, erosión del estómago y los dientes, entre muchas otras.

2.8. Estrategias de remoción de SO_3 y control de su formación

La mitigación y control de la formación del SO_3 ha sido por muchos años un área activa de investigación que ha dado como resultado el desarrollo, refinamiento e implementación de diferentes técnicas y métodos eficaces para disminuir la concentración de SO_3 en las emisiones gaseosas producidas por los generadores de vapor utilizados en la producción de energía eléctrica.

La especie que afecta de manera más significativa a la formación de SO_3 es el nivel de oxígeno presente en la cámara de combustión. Es por esto, que la principal estrategia para

reducir y controlar la formación de SO_3 es disminuir el exceso de aire presente en dicha cámara.

Esto es una solución efectiva; sin embargo, es limitada pues al llegar a ciertos límites de aire aumenta la cantidad de partículas de carbono no quemado en los gases de combustión, lo que impacta la eficiencia de la combustión.

La concentración de SO_3 en los generadores de vapor se calcula a partir de la concentración de H_2SO_4 y del vapor de agua presente, así como de la temperatura de los gases.

Es importante mencionar que la concentración del H_2SO_4 se determina a partir de la temperatura de rocío ácido ya que ésta es función de la concentración y puede ser utilizada como medida indirecta de la concentración presente en los gases de combustión.

Un instrumento efectivo para llevar a cabo esta medición es el medidor de punto de rocío (Instrumento Land, modelo 220).

El medidor de punto de rocío está compuesto por una sonda de acero inoxidable con una celda conductiva. El detector contiene dos electrodos que detectan la deposición ácida. La temperatura del detector se controla mediante un flujo de aire de enfriamiento que circula al interior de la sonda. El flujo de aire se controla manualmente mediante un panel de control (Figura 2.7).

Cuando la sonda se inserta en la corriente de gases y se aplica la corriente de aire de enfriamiento, la temperatura del detector baja hasta que llega a un punto en el que sube debido a que una película de ácido comienza a condensar en su superficie (Land Instruments Inc., 2006).

El principio de operación del medidor de punto de rocío se basa en que las películas ácidas que se forman cuando la temperatura de los gases es menor que la temperatura de punto de rocío del ácido ($\sim 130\text{-}150^\circ\text{C}$) tienen cierta conductividad eléctrica.

El medidor de punto de rocío determina esta temperatura detectando la conductividad eléctrica de la película ácida que se forma sobre la superficie del detector de borosilicato (Radway y Hoffman, 1987). La precisión del instrumento para la determinación de la temperatura de rocío ácido es de $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

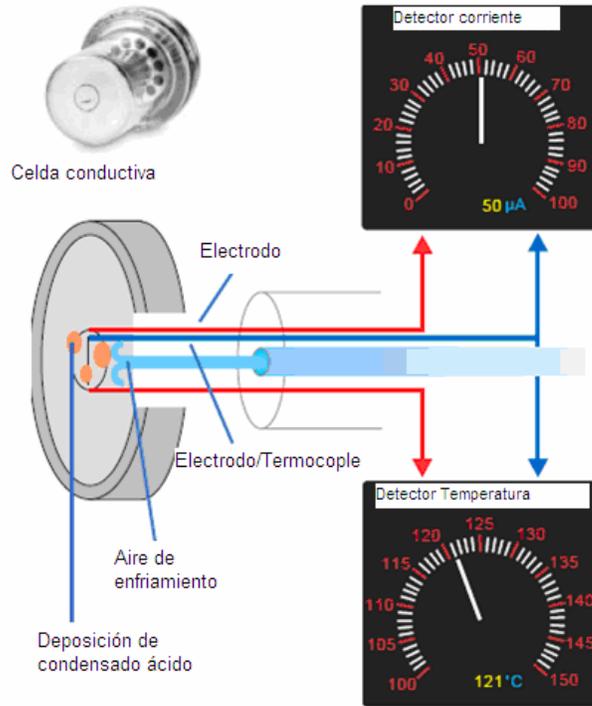


Figura 2.7. Esquema de funcionamiento del medidor de punto de rocío Fuente: Modificado de Land Instruments Inc. (2006)

El intervalo de unidades de los parámetros de medición del aparato es:

Parámetro	Rango del instrumento
Temperatura de rocío ácido	100-200°C
Temperatura de los gases de chimenea	0-450°C
Temperatura mínima del metal	100-250°C
Concentración de SO ₃	0.1-9999 ppm
Concentración de H ₂ SO ₄	0.1-9999 ppm

El método más simple para determinar la presencia de ácido sulfúrico en la zona de baja temperatura de un generador de vapor es la medición del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada, así como la determinación de la acidez mineral libre de partículas de una muestra de ceniza (la cual es tomada en una zona cercana al punto de rocío).

Estas pruebas son un indicador de la acidez presente en los gases de combustión y en la ceniza volante.

Además de controlar las condiciones de operación del sistema de combustión, existen algunas opciones de mitigación de las emisiones de SO_3 a la atmósfera, entre las que se pueden mencionar el uso de aditivos alcalinos dentro del horno, inyección de aditivos alcalinos en el flujo de gases de combustión, adición de amoníaco antes de la entrada de los gases al precipitador electrostático y cambio o mezcla de combustibles para obtener un combustible con menor contenido de azufre (Srivastava y col., 2004).

Particularmente en esta investigación se profundizó más en el tema de los aditivos para la combustión que se agregan en el flujo de gases de combustión antes de su liberación a la atmósfera y, en especial, el caso de los aditivos a base de hidróxido de magnesio.

2.8.1. Aditivos: Hidróxido de magnesio

Según el documento LAPEM06 “Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión” (CFE, 2006b), los aditivos para la combustión son productos químicos, orgánicos e inorgánicos, líquidos, sólidos, gaseosos, emulsionados o en suspensión, que se aplican a los combustibles y/o los gases producto de la combustión. Deben cumplir con las siguientes características (Carter y Brooks, 1983, en Diego-Marín y col., 2001):

- I. Los productos químicos que se utilicen deben ser simples y su acción explicada y entendida en términos científicos
- II. No debe haber efectos adversos significativos en planta o al ambiente que disminuyan sus beneficios
- III. Equipo de inyección confiable
- IV. El costo del aditivo debe ser lo menor posible

Por lo general, los aditivos son empleados en generadores de vapor por diferentes razones, entre las que se pueden mencionar:

- A. Disminución de las partículas de carbono no quemadas ayudando a una mejor combustión
- B. Eliminación de la formación de depósitos externos en tubos
- C. Reducción de la corrosión en zonas de alta temperatura
- D. Disminución de la acumulación de partículas, así como la corrosión en las zonas de baja temperatura y la emisión de cenizas ácidas al ambiente
- E. Mejoramiento de la visibilidad en la pluma

Los aditivos que se utilizan para mitigar las emisiones de SO_3 se incluyen dentro del inciso D y E. Estos aditivos se pueden encontrar tanto en base acuosa, base aceite o bien en polvo. Uno de los elementos principales que es utilizado como agente activo en muchos aditivos neutralizadores es el hidróxido de magnesio.

Los aditivos de baja temperatura a base de hidróxido de magnesio son auxiliares en la reducción de la deposición ácida, tanto en las superficies como en las chimeneas de salida de los gases, ya sea por neutralización directa o bien por reacción con las partículas de “leche de magnesia” con el vapor de ácido sulfúrico.

La interacción entre el hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y el vapor de ácido sulfúrico (SO_3) se da en dos diferentes pasos, el primero consiste en la transportación del ácido a la superficie del aditivo y, posteriormente, su difusión (y consecuente reacción química) sobre la partícula sólida que se forma (Burdett, 1981).

Otro punto muy importante a considerar en la adición de aditivos como el hidróxido de magnesio, es el tamaño de la partícula del aditivo, ya que se ha demostrado que se obtienen mejores resultados cuando la partícula es menor a 5 micrómetros. Este factor va a determinar la cantidad de aditivo a utilizar y, sobre todo, su efectividad.

Por otro lado, se debe escoger cuidadosamente la zona de dosificación para este tipo de aditivos. Estos pueden ser agregados ya sea antes de los precalentadores de aire o bien antes de los economizadores, debido a que pueden ocasionar taponamientos o incrustaciones en las superficies de los precalentadores de aire, afectando de esta forma su funcionamiento. Se debe tener cuidado de la cantidad de aditivo que se inyecta, ya que si se agrega demasiado

$Mg(OH)_2$ se corre el riesgo de “blanquear” la caldera y afectar de esta forma la operación de la caldera.

Finalmente, entre las ventajas que muestra este aditivo se pueden mencionar su bajo costo, ya que en el caso de México, es un subproducto de la industria minera por lo que puede ser muy económico. Además, tiene la ventaja de que al agregarlo como aditivo neutralizante de estas emisiones ácidas, no genera productos o residuos peligrosos al ambiente, puesto que el sulfato de magnesio no está considerado como una sustancia peligrosa. Es importante resaltar que, debido a que las cantidades de aditivo agregadas son pequeñas, el sitio de disposición controlada de los residuos no sería muy grande. Además, pueden buscarse usos para este nuevo producto. Su eliminación de los gases de combustión debe hacerse, a nivel industrial, con precipitadores electrostáticos o filtros (Combustión Tecnificada, 2006).

2.9. Normativa

A nivel nacional no existe una norma que determine un límite máximo permisible para el SO_3 producido por los generadores de vapor de las centrales termoeléctricas y a nivel mundial sólo en algunos países es considerado dentro de su normativa ambiental. Dicho límite de emisión puede llegar a ser, en combinación con el SO_2 , como es el caso de Alemania en el cual el valor promedio diario es de 50 mg/Nm^3 (forma de expresar concentración en miligramos por metro cúbico en condiciones estándar, 0°C y presión de 1.013 bar que son las condiciones a las que 1 mol de gas tiene un volumen de 22.4 L). En algunos otros casos específicos, como los Estados Unidos, este contaminante es considerado dentro de los niveles de opacidad y partículas suspendidas. Este límite generalmente oscila en 20% de opacidad y, en caso de que el límite sea rebasado, puede causar sanciones y violaciones a las políticas de buen vecino. Además es importante mencionar que en ese país ya existe un proyecto de norma para regular las emisiones de dicho contaminante (Srivastava y col., 2004).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

La metodología que se describe en este capítulo, es la utilizada por el personal técnico-académico del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) como parte del proceso de evaluación de aditivos para la CFE. Debido al tiempo disponible para la realización de esta investigación y al costo que implican las pruebas (más de un millón de pesos por cada corrida), se decidió utilizar información de una prueba realizada en el IIE. Esta información es reproducida en esta investigación bajo la autorización de la empresa Combustión Tecnificada S. de R.L. de C.V. Con la finalidad de aprender las técnicas analíticas empleadas en esta metodología se realizó una estancia de un semestre lectivo en las instalaciones del IIE durante el proceso de evaluación de $Mg(OH)_2$, aditivo proveniente de un lote distinto al descrito en esta tesis.

3.1. Características del horno para las pruebas de combustión (Diego-Marín y col., 2005)

El horno que se utilizó para realizar las pruebas de combustión (Figura 3.1) consta de una cámara de combustión cilíndrica, con un quemador e intercambiadores de calor que enfrían los gases de combustión, simulando el perfil de temperatura que se produce en las calderas reales. En las pruebas realizadas, el aire para la combustión se suministró al horno experimental con un ventilador centrífugo, cuya velocidad de giro se controló con un regulador de frecuencia. El flujo volumétrico del aire para la combustión se midió en forma continua con una placa de orificio instalada en el ducto de suministro al quemador, un micromanómetro diferencial electrónico y un sistema de adquisición de datos. Cada corrida tuvo una duración aproximada de 60 minutos. Además, aproximadamente cada 15 minutos se midió la temperatura de bulbo seco y húmedo, así como la presión barométrica y, con estos datos, se calculó la densidad del aire. Cuando se requirió, se ajustó la velocidad de giro del ventilador, para mantener siempre el flujo másico de aire para la combustión en el valor establecido para cada corrida.

El flujo de combustible se controló con un sistema automático. Este sistema se integró con un medidor de flujo másico un controlador electrónico y una válvula automática. Con el medidor másico se tuvieron lecturas instantáneas del consumo de combustóleo. En el quemador del horno experimental se instaló un atomizador de mezclado interno, marca Delavan, modelo 30615-02. El quemador utilizó aire comprimido seco como medio auxiliar para la atomización. La presión se controló con un sistema automático y el flujo se midió con un rotámetro. El equipo se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), en Palmira, Cuernavaca, Morelos, México.

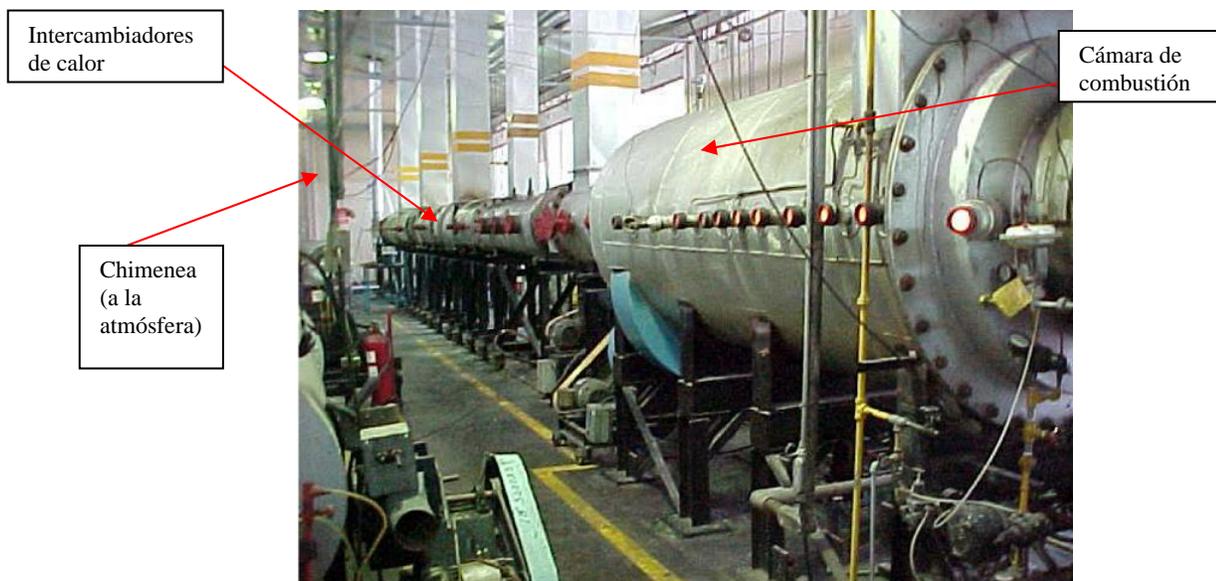


Figura 3.1. Horno donde se realizaron las pruebas de combustión

3.2. Metodología experimental

El desarrollo experimental necesario para obtener los resultados presentados incluyó los siguientes pasos:

1. Análisis de las propiedades físicas y químicas del combustóleo, siguiendo los métodos ASTM de (Tabla 3.1).
2. Análisis del aditivo cuya base es el hidróxido de magnesio, siguiendo los métodos presentados en la Tabla 3.2.
3. Realización de dos experimentos de combustión del combustóleo en el equipo señalado en el inciso anterior. En el primer experimento, el combustóleo fue quemado

sin incluir ningún aditivo (experimento de referencia). El segundo experimento considerado incluyó la adición del compuesto a base de hidróxido de magnesio, antes de la salida de los gases de combustión en forma de rocío. Para ambos casos se caracterizaron sus efluentes gaseosos en lo referente a concentración de trióxido de azufre y se tomaron cuatro muestras de ceniza para determinar la acidez mineral libre de partículas/ceniza y pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada.

A continuación se dan las metodologías analíticas asociadas a estos tres pasos.

3.2.1. Análisis de propiedades físicas y químicas del combustóleo

Es importante conocer las propiedades físicas y químicas del combustóleo que se va a utilizar, ya que se espera que sea similar al que se utiliza en las centrales termoeléctricas de la CFE. Este combustible fue adquirido por el Instituto de Investigaciones Eléctricas a través de un distribuidor de Petróleos Mexicanos en Cuernavaca y fue analizado en el laboratorio de combustibles del mismo Instituto. Las determinaciones que se le realizaron al combustóleo para caracterizarlo se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Determinaciones realizadas al combustóleo para su caracterización

DETERMINACIÓN	NORMA ASTM
Gravedad específica a 15.5/15.5 °C	D1298-05
Asfaltenos nC ₅ , % en peso	Proc. D3279-01
Temperatura de inflamación, °C	D93-06
Agua por destilación, % en volumen	D95-05e1
Azufre, % en peso	D1552-03
Ceniza, % en peso	D482-03
Poder calorífico neto, kcal/kg	D240-02
Carbono, % en peso	D5291-02
Hidrógeno, % en peso	D5291-02
Viscosidad a 50 °C, SSF	D88-05
Viscosidad a 82.2 °C, SSF	D88-05
Metales (Ca, Mg, Al, Na, Mn, Si, V, Ni y Fe), mg/L o ppm	D1971-02 y E1024-97

3.2.2. Aditivo empleado

El aditivo empleado tiene como componente principal al hidróxido de magnesio. Para esta investigación se planteaba la utilización de un material residual de una empresa cooperante, con objeto de reducir los costos. Sin embargo, debido a que el empleo de este material impuro daría variables adicionales a los experimentos, se utilizó un material comercial norteamericano, cuyo contenido de hidróxido de magnesio es mayor que el del material residual mencionado. El contenido de hidróxido de magnesio del material comercial es de 54% en peso.

Para la inyección de este aditivo, se utilizó una planta piloto (Figura 3.2) que estuvo integrada por un depósito de plástico en donde se tuvo la solución del aditivo, dos bombas para inyección, una bomba para recirculación continua en el tanque, dos filtros, un tablero de control y dos sondas para la inyección del aditivo en los gases de combustión (Diego-Marín y col., 2005). Además, se utilizaron dos inyectores encontrados uno frente a otro en el interior del centro del tubo por el cual pasan los gases de combustión (Figura 3.3).



Figura 3.2. Planta piloto para dosificación del aditivo



Figura 3.3. Inyectores para dosificar el aditivo en los gases de combustión

En la Figura 3.4 se muestra un diagrama en el que se puede observar el arreglo general del sistema experimental incluyendo la composición de la planta piloto para la inyección del aditivo a base de hidróxido de magnesio.

El aditivo es una suspensión química especial con alta capacidad reactiva debido a su gran relación de área superficial por volumen de unidad (aproximadamente $17,400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ o $530,000 \text{ pie}^2/\text{pie}^3$).

El reactivo químico llega en forma de suspensión. El equipo de inyección atomiza una mezcla de químico y agua con una cierta cantidad de aire.

El modelo resultante de una simulación matemática del horno (Diego-Marín y col., 2005), determina cuánto compuesto químico, aire y agua deben adicionarse por unidad de masa de combustible y el número y colocación de inyectores que se requerirán para tener la cobertura completa en los puntos potencialmente problemáticos de generación de trióxido de azufre que causan los problemas ambientales (Smyrniotis y Rivera, 2004).

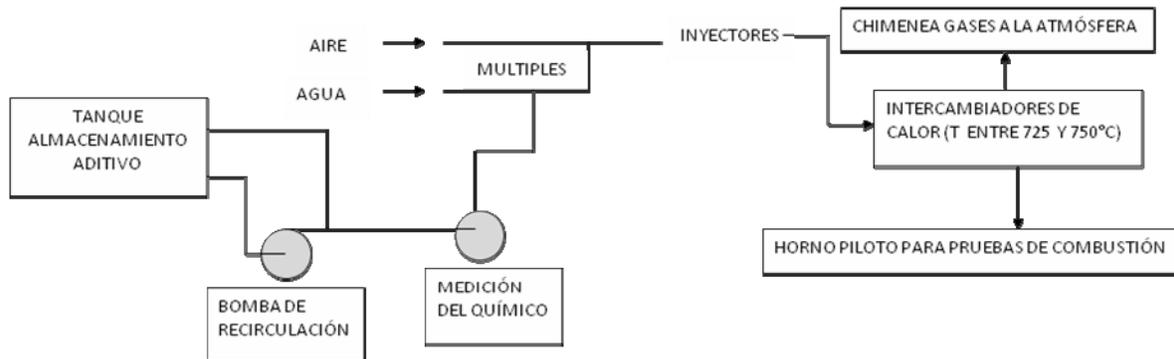


Figura 3.4. Diagrama general del sistema experimental

Para corroborar experimentalmente el modelo se llevaron a cabo pruebas de ajuste para definir la cantidad de aditivo que se iba a utilizar para la prueba en la que se determinaría su efectividad para neutralizar el SO_3 . La dosificación del aditivo a base hidróxido de magnesio propuesta para este protocolo experimental fue 2.3 kg por cada 1000 kg de combustóleo y fue inyectada a los gases de combustión en la zona donde la temperatura oscilaba entre 725 y 750°C (Diego-Marín y col., 2005).

El análisis de los aditivos es útil para confirmar que el proveedor esté proporcionando realmente lo que está especificado en los certificados del producto. Además, se deben analizar las propiedades físicas y químicas de estos aditivos ya que de esto depende el tipo de equipos empleados, la forma de aplicación, así como su eficiencia (Radway y Hoffman, 1987). Las pruebas a aplicar al aditivo se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Determinaciones que se realizan al aditivo

ELEMENTO	NORMA ASTM
Viscosidad a 37.8°C, SSU	D88-05
Temperatura de inflamación (copa cerrada), °C	D93-06
Temperatura de escurrimiento, °C	D97-02
Ceniza, % en peso	D482-00a
Densidad relativa a 15.5/15.5°C	D1298-99
Metales (Ca, Mg, Al, Na, Mn, Pb, Si, Cr, Ni, Co, Ba, Cd y Be), mg/L o ppm	D1971-02 y E1024-97

3.2.3. Metodologías analíticas

Considerando las dos pruebas de combustión:

- (a) Combustóleo (prueba de referencia)
- (b) Combustóleo + adición de hidróxido de magnesio en los gases de salida

el consumo de combustóleo fue de 32.30 kg/h por prueba y el flujo de aire para la combustión se fue variando para lograr valores de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% de oxígeno en los gases de combustión (Diego-Marín y col., 2005).

Para llevar a cabo las determinaciones de acidez mineral libre de partículas a la ceniza volante y de pH de las soluciones acuosas de las partículas en agua destilada, de acuerdo con el documento LAPEM06 “Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión” (CFE, 2006b), el valor de oxígeno en los gases de combustión se mantuvo en 1.0% aproximadamente y el filtro de fibra de vidrio en el cual se colectaron las cuatro muestras de ceniza por prueba se mantuvo alrededor de 150°C durante todo el muestreo (Figura 3.5):

1. El oxígeno se midió de acuerdo con el método 3 A de la EPA (2006) utilizando un analizador paramagnético de acuerdo con el instructivo del fabricante.
2. La concentración de trióxido de azufre en los gases de combustión y la temperatura de rocío se determinó en la chimenea de salida de gases de combustión con un instrumento marca Land, modelo 220.
3. El pH se determinó siguiendo el procedimiento establecido en el Método ASTM D 1293-05 (ASTM, 1999) y la acidez mineral libre de partículas/ceniza siguiendo el procedimiento descrito en el reporte EPRI CS 5527 (Radway y Hoffman, 1987). En el Anexo A.2 se describen a detalle.



Figura 3.5. Sistema de extracción de partículas/ceniza en chimenea de donde se toman las muestras de gases de combustión

3.3. Análisis estadístico

Para la validación de los resultados obtenidos, todos los análisis de pH de partículas en solución acuosa y acidez mineral libre se realizaron por duplicado y, en caso de variaciones significativas, se realizaron por triplicado para cada prueba y se aplicaron las pruebas estadísticas usuales utilizando el programa de computación Statgraphics Plus.

Por otro lado, en lo que se refiere a la medición de la concentración de trióxido de azufre y temperatura de rocío, ésta se llevó a cabo con alrededor de 12 lecturas para cada corrida realizada e igualmente se aplicaron las pruebas estadísticas usuales.

En este caso se utilizó el método de t de Student, debido a que se compararon los resultados de las muestras de la prueba de referencia con los resultados de la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio con la finalidad de observar si las medias presentaban diferencias significativas entre sí.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados a continuación cuentan con la autorización de la empresa que contrató la prueba de aditivos.

Como se mencionó en la metodología, se realizaron dos pruebas: la prueba de referencia y la prueba de comparación donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio a los gases de combustión.

4.1. Análisis físicos y químicos de las materias primas del protocolo experimental

4.1.1. Análisis de propiedades físicas y químicas del combustóleo

Los resultados que se obtuvieron al analizar las propiedades físicas y químicas del combustóleo utilizado en las pruebas y una comparación con el combustóleo pesado típico de PEMEX se presentan en la Tabla 4.1.

De acuerdo con Diego-Marín y col. (2005), los combustóleos empleados por la CFE presentan una viscosidad a 50°C de 550 a 700 SSF, contenido de azufre total entre 3 y 4% en peso, los asfaltenos en “n pentano” varían de 14 a 17% en peso y el contenido de vanadio puede llegar a ser de 250 hasta 350 ppm.

Al analizar los resultados de la caracterización del combustóleo se puede decir que debido al contenido de azufre presente y al alto contenido de vanadio (288 ppm), se espera que este combustible genere una cantidad considerable de SO_3 al oxidarse durante la combustión en el horno experimental, especialmente con altos excesos de oxígeno. Como ya se mencionó en el Capítulo 2, cuando el vanadio está presente, los productos iniciales de su combustión son el trióxido y tetraóxido de vanadio y, una oxidación posterior acelerada por altos niveles de exceso de oxígeno, da lugar a la formación de pentóxido de vanadio (V_2O_5), el cual es considerado como uno de los mejores catalizadores para la conversión de SO_2 a SO_3 (Flores-Moreno, 1991). Esto permite comprobar el efecto neutralizante del aditivo a base de hidróxido de magnesio que se utilizó en esta investigación.

Tabla 4.1. Resultados de la caracterización de las propiedades físicas y químicas del combustóleo

DETERMINACIÓN	RESULTADO	COMBUSTÓLEO PESADO TÍPICO*
Gravedad específica a 15.5/15.5°C	1.0097	0.9990
Asfaltenos nC ₅ , % en peso	16.89	14.12
Temperatura de inflamación, °C	113	102
Agua por destilación, % en vol.	0.1	0.4
Azufre, % en peso	3.76	3.39
Ceniza, % en peso	0.090	0.065
Poder calorífico neto, kcal/kg	9,500	9,599
Carbono, % en peso	84.58	84.81
Hidrógeno, % en peso	10.35	10.93
Viscosidad a 50°C, SSF	686	502
Viscosidad a 82.2°C, SSF	91.3	n.d.
Vanadio, ppm	288 ± 5	200/350
Níquel, ppm	65.3 ± 0.2	35/60
Aluminio, ppm	11.0 ± 0.5	n.d.
Silicio, ppm	19.0 ± 1.0	n.d.
Sodio, ppm	5.95 ± 0.25	30/90
Calcio, ppm	2.3 ± 0.1	n.d.
Hierro, ppm	3.7 ± 0.3	n.d.
Magnesio, ppm	0.88 ± 0.02	n.d.
Manganeso, ppm	<0.30	n.d.

*Datos obtenidos de Diego-Marín y col. (2001) y Departamento de Difusión (1998) y n.d. no disponible

4.1.2. Análisis de propiedades físicas y químicas del aditivo (a base de hidróxido de magnesio)

Los resultados de las distintas pruebas realizadas a las muestras del aditivo a base de Mg(OH)₂ para determinar las propiedades físicas y químicas especificadas en la Tabla 3.2 se muestran en la Tabla 4.2.

Es importante mencionar que del análisis físico que se realizó al aditivo, se encontró que el 75% de las partículas tenían un tamaño menor a 5 µm y que el aditivo tuvo un 93% de partículas menores a 10 µm. Esto es un factor a favor de la efectividad del aditivo, ya que

entre menor sea el tamaño de la partícula reaccionará más fácilmente con la molécula de vapor de ácido sulfúrico.

Tabla 4.2. Resultados de las propiedades físicas y químicas del aditivo a base de hidróxido de magnesio

ELEMENTO	RESULTADO
Viscosidad a 37.8°C, SSU	64.8 ± 2.2
Temperatura de inflamación (copa cerrada), °C	No se logró inflamación de la muestra debido a alto grado de humedad
Temperatura de escurrimiento, °C	0
Ceniza, % en peso	38.57 ± 0.10
Densidad relativa a 15.5/15.5°C	1.4348 ± 0.004
Magnesio, g/L; ppm	324 ± 2; 225,798 ± 887
Calcio, g/L; ppm	3.54 ± 0.22; 2,468 ± 150
Hierro, mg/L; ppm	535 ± 26; 373 ± 18
Silicio, mg/L; ppm	535 ± 30; 373 ± 24
Aluminio, mg/L; ppm	159 ± 9; 110 ± 7
Sodio, mg/L; ppm	535 ± 26; 373 ± 18
Manganeso, mg/L; ppm	79.1 ± 2.6; 55.1 ± 1.8
Níquel, mg/L; ppm	15.11 ± 0.26; 10.53 ± 0.18
Cobalto, mg/L; ppm	4.67 ± 0.14; 3.25 ± 0.10
Cadmio, mg/L; ppm	2.38 ± 0.26; 1.66 ± 0.18
Plomo, mg/L; ppm	< 6.1; <4.2
Bario, mg/L; ppm	< 5.5; <3.9
Berilio, mg/L; ppm	<0.44; <0.31

Los resultados de las pruebas de ajuste de dosis de aditivo previas a las pruebas (a) y (b), así como los datos de las condiciones de operación del horno para cada prueba se presentan en los Anexos A.3 y A.4, respectivamente.

4.2. Determinación de pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada y acidez mineral libre de partículas/ceniza

Estos resultados son el parámetro por medio del cual se puede conocer la cantidad de SO₃ que se encuentra presente en la ceniza, debido al proceso de absorción. Como se mencionó en el

Capítulo 2, dichas pruebas son un indicador de la acidez presente en los gases de combustión y en la ceniza.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados que se obtuvieron al tomar cada una de las cuatro muestras de ceniza con exceso de oxígeno de 1.0% para la prueba de referencia. Como se puede ver de la Tabla 4.3, el valor promedio de pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada fue de 2.41, lo que indica un valor de pH de la ceniza muy bajo, indicando que lleva probablemente adsorbido o absorbido SO_3 .

Tabla 4.3. Resultados del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada en la corrida de referencia

PRUEBA	Muestra	pH (1% p/v), 27.6°C ± 0.2
Combustóleo (Referencia)	1	2.33
	2	2.38
	3	2.49
	4	2.42
Promedio		2.41

Posteriormente, al realizarse la prueba de comparación en la que se adicionó el aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se obtuvieron los resultados de las cuatro muestras de ceniza (Tabla 4.4). El valor promedio del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada aumentó hasta 8.69. De acuerdo con esto, el carácter ácido de la ceniza disminuyó debido a que las partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($< 5\mu\text{m}$) reaccionaron con el vapor de ácido sulfúrico que fue absorbido por la ceniza y lo neutralizaron logrando de esta manera disminuir el carácter ácido de la misma.

Tabla 4.4. Resultados del pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión

PRUEBA	Muestra	pH (1% p/v), 27.6°C ± 0.2
Combustóleo + aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en gases de combustión	1	6.92
	2	8.85
	3	9.49
	4	9.48
Promedio		8.69

En la Figura 4.1 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en estos experimentos con los obtenidos en la literatura para el $Mg(OH)_2$ y con otro aditivo que es el MgO agregado como polvo a los gases de combustión.

Como se puede observar en el gráfico, el aditivo a base de hidróxido de magnesio empleado para la realización del protocolo de pruebas de esta investigación es el que mejores resultados obtuvo ya que el valor de pH de las soluciones acuosas de partículas en agua destilada obtenido después de la adición de este aditivo fue el único que logró alcanzar la neutralización. Se debe tomar esta comparación con precaución debido a que las pruebas utilizadas para la misma no se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones ni en la misma base.

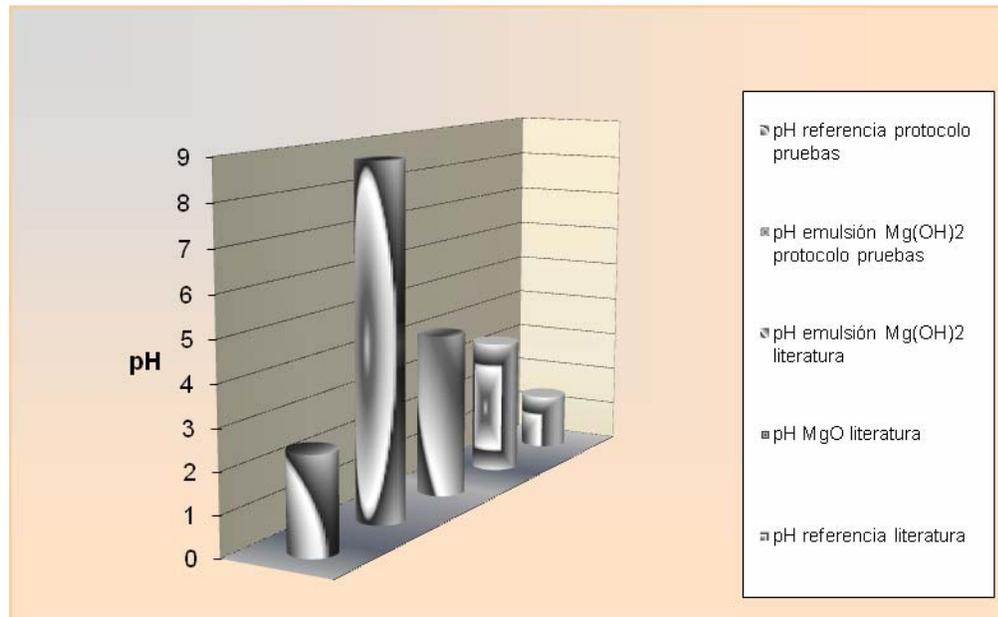


Figura 4.1. Comparación de los resultados de la determinación del valor de pH de la solución acuosa de partículas en agua destilada después de la adición de la suspensión de $Mg(OH)_2$ de las pruebas realizadas y los valores de pH reportados en la literatura para este aditivo y otros (Radway, 1977)

Es importante mencionar que, debido al uso del simulador computacional de dinámica de fluidos (CFD por sus siglas en inglés), para colocar los inyectores del aditivo a base de hidróxido de magnesio en los lugares más adecuados y atacar las zonas problema se logró aumentar el pH de las soluciones acuosas de partículas dos veces más que el valor reportado en la literatura (Smyrniotis y Rivera, 2004). Por otro lado, de esta comparación se puede decir

que el efecto neutralizante de las emulsiones de $Mg(OH)_2$ es mucho mayor que el del polvo de MgO ; esto se debe probablemente a la rápida evaporación de las gotas de agua o aceite (según el tipo de aditivo) que puede resultar en una distribución más uniforme de los aditivos en la flama. Además, las partículas de los aditivos en soluciones acuosas saturadas pueden fracturarse por calentamiento y formar partículas tan pequeñas (alrededor de $0.5 \mu m$ de diámetro) que se comportan como gases y tienen una velocidad de deposición más elevada sobre las paredes de los tubos de los intercambiadores de calor logrando de esta manera facilitar la reacción de neutralización (Raask, 1984).

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de la determinación de acidez mineral libre de partículas/ceniza para cada una de las cuatro muestras colectadas para ambas pruebas manteniendo un valor de 1.0% de exceso de oxígeno. En la prueba de referencia, la cantidad de ácido presente por gramo de muestra es bastante alta. Esto hace evidente el posible daño que van a provocar estas partículas al ambiente local al ser liberadas a la atmósfera sin neutralizarlas previamente. Por otro lado, una vez que se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión se pudo observar que los valores de la acidez mineral libre de partículas/ceniza son menores debido al efecto neutralizante del $Mg(OH)_2$.

Tabla 4.5. Resultados de la determinación de acidez mineral libre de partículas/ceniza en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión

PRUEBA	Muestra	Acidez libre, mg H_2SO_4 /g muestra
Combustóleo (referencia)	1	12.96
	2	14.74
	3	8.78
	4	11.73
Promedio		12.05
Combustóleo + aditivo a base de $Mg(OH)_2$ en gases de combustión	1	6.16
	2	5.36
	3	3.23
	4	2.91
Promedio		4.42

En la prueba de referencia, el valor promedio de las determinaciones de acidez mineral libre realizadas fue de 12.05 mg H₂SO₄/g muestra y este valor disminuyó a un promedio de 4.42 mg H₂SO₄/g muestra al agregar el aditivo. Este resultado es altamente deseable ya que es un indicador de que la cantidad de SO₃ presente en la ceniza ha disminuido y que, de esta forma, se van a lograr mitigar los efectos adversos causados por las partículas ácidas en la cercanía de las centrales.

Puede llegar a parecer contradictorio lo que ocurre con las muestras de ceniza de la prueba en la que se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio, ya que estas presentan un pH promedio de 8.69 y una acidez mineral de 4.42 mg de H₂SO₄/g de ceniza, se esperaría que registrando un pH básico, el valor de acidez mineral fuera cero. Este comportamiento se puede explicar con base en las técnicas analíticas empleadas para cada una de estas determinaciones. En la determinación de pH, se prepara una solución acuosa con las partículas de ceniza en la cual después de un período de agitación se obtiene un sistema en equilibrio por lo cual todo el aditivo presente ha reaccionado con la ceniza ácida presente. En cambio, cuando se realiza la determinación de acidez mineral libre, ésta se lleva a cabo mediante una extracción de la muestra de ceniza con acetona, en la cual el sistema no está en equilibrio, lo que indica que en el medio se llega a registrar un valor de acidez mineral debido a la presencia de aditivo a base de hidróxido de magnesio sin reaccionar, explicando de esta forma los resultados obtenidos.

4.3. Concentración de trióxido de azufre y temperatura de rocío

La determinación de la concentración de SO₃ es uno de los parámetros que permite comprobar de manera directa, el efecto del hidróxido de magnesio en la neutralización del trióxido de azufre presente en los gases de combustión.

Por un lado, a través de los resultados que se muestran en la Tabla 4.6 se puede corroborar que la concentración de SO₃ se va incrementando al aumentar el exceso de oxígeno utilizado (probablemente por las reacciones de oxidación del SO₂ a SO₃ catalizadas por el vanadio) (Dunn y col., 1999; Topsøe y Nielsen, 2006) y, al mismo tiempo, se puede decir que el hidróxido de magnesio logra disminuir la cantidad de SO₃ presente en los gases de combustión (Tabla 4.7) debido a que las partículas de Mg(OH)₂ reaccionan con las moléculas de SO₃ neutralizándolas y formando sulfato de magnesio.

Tabla 4.6. Resultados de la concentración de trióxido de azufre y temperatura de rocío para la prueba de referencia (μ : Promedio)

0.52% O ₂		0.96% O ₂		1.51% O ₂		1.99% O ₂	
SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C
10	140	16	144	21	145	28	148
9.5	139	16	143	25	146	28	147
10	140	15	143	25	146	28	148
10	140	15	142	25	146	28	147
9.5	140	15	143	25	146	28	148
10	140	15	143	21	145	28	148
11	140	15	142	21	145	28	147
11	140	15	142	25	146	28	148
13	141	15	142	21	146	28	148
13	141	16	143	21	145	28	148
13	140	16	144	21	145	28	147
11	140	16	143	25	146	28	148
11	141	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
μ : 11	μ :140	μ : 15	μ :143	μ : 23	μ :146	μ : 28	μ :148

n.d., no determinado, para convertir la concentración en ppm a $\mu\text{g m}^{-3}$ = ppm *40.9 *[PM_{SO₃}=80]

En la Figura 4.2 se muestran los porcentajes de remoción de SO₃ obtenidos entre la prueba de referencia y la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión.

Como se observa, el mayor porcentaje de remoción (63%) se logró cuando el SO₃ se encontraba en menor cantidad en los gases de combustión, es decir cuando el porcentaje de exceso de oxígeno era de 0.5%.

Posteriormente, cuando el exceso de oxígeno presente aumentaba el porcentaje de remoción disminuyó pero aun así se lograba remover una cantidad considerable de SO₃. El porcentaje de remoción promedio logrado por la adición del aditivo a base de Mg(OH)₂ fue del 43%, tomando en cuenta todos los valores de exceso de oxígeno para los que se realizó el protocolo de pruebas (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%).

Este valor fue obtenido a través de una media aritmética de los porcentajes de remoción de cada corrida.

Tabla 4.7. Resultados del trióxido de azufre y temperatura de rocío para las pruebas con aditivo (μ : Promedio)

0.49% O ₂		1.05% O ₂		1.48% O ₂		2.02% O ₂	
SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C
4.6	131	10	140	15	143	17	144
4.8	131	9.5	139	13	142	17	145
4.0	130	9.5	139	13	142	16	144
3.6	129	10	140	13	143	16	145
3.6	129	10	140	15	143	17	144
3.6	129	10	140	13	142	18	145
3.6	129	9.5	139	13	143	16	144
4.2	130	10	140	13	143	18	145
4.2	130	10	140	13	142	17	145
4.6	131	9.5	139	15	143	17	145
4.6	131	10	139	13	142	17	145
4.6	131	9.5	139	13	142	18	145
μ : 4	μ :130	μ : 10	μ :140	μ : 14	μ :143	μ : 17	μ :145

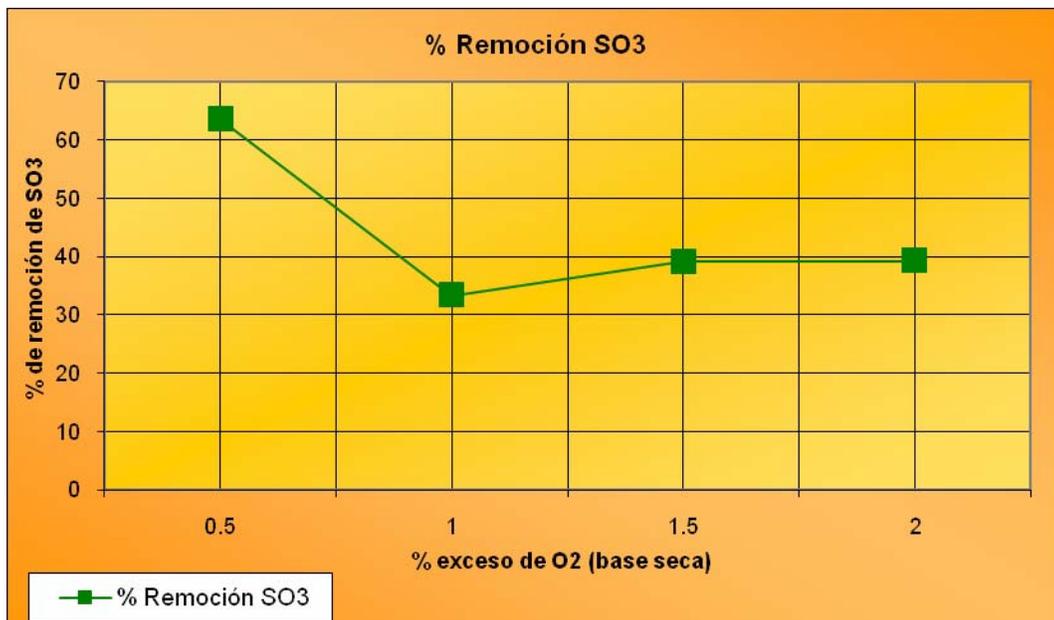


Figura 4.2. Porcentajes de remoción de SO₃ en los gases de combustión obtenidos por la adición del aditivo a base de Mg(OH)₂ en los mismos

De acuerdo con la información anterior, se puede decir que el aditivo a base de hidróxido de magnesio empleado para este protocolo de pruebas cumple con los requisitos para realizar la

prueba de campo, ya que logra aumentar el valor de pH de la ceniza, disminuir el contenido de acidez mineral libre de la misma y una remoción de SO_3 presente en los gases de combustión considerable.

La temperatura de rocío se utiliza como medida indirecta de la concentración de SO_3 debido a que mantienen una relación proporcional que puede observarse de manera sencilla en un diagrama de fase. En la Figura 4.3 se muestran los valores del cambio de temperatura de rocío (ΔTr) obtenidos de la comparación de los resultados de la prueba de referencia y la prueba en la que se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión para los diferentes porcentajes de exceso de oxígeno empleados.

De la misma figura, se puede decir que el mayor cambio en la temperatura de rocío se presentó cuando el exceso de oxígeno fue menor (0.5%) y, posteriormente, disminuye a un valor de 3 en el cual se mantiene sin importar el valor de exceso de oxígeno presente. A través de la Figura 4.3 se ve de forma clara la relación que existe entre la concentración de SO_3 y este parámetro ya que incluso los gráficos mostrados para ambos parámetros guardan la misma tendencia.

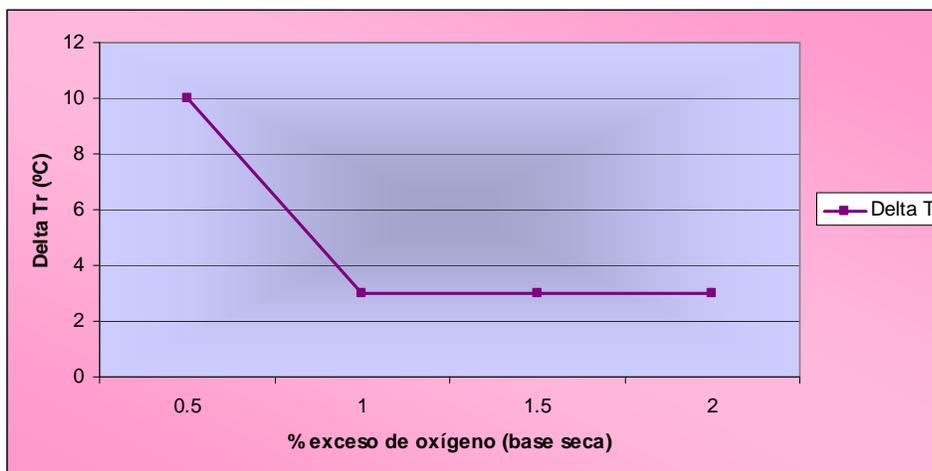


Figura 4.3. Cambio en la temperatura de rocío observado en la comparación de los resultados obtenidos para la prueba de referencia y la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Después de analizar los resultados obtenidos se puede decir que todas las determinaciones indicadas dentro del procedimiento indicado en la normativa LAPEM06 “Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión” (CFE, 2006b), son de gran ayuda

para comprobar el efecto neutralizante del aditivo a base de hidróxido de magnesio utilizado sobre el SO_3 presente en los gases de combustión.

Por otro lado, de acuerdo con la literatura y estos resultados, se encuentra que la utilización de este aditivo a base de hidróxido de magnesio tiene muchas ventajas, ya que al mismo tiempo que se disminuyen las emisiones ácidas a la atmósfera se protege al equipo contra problemas de corrosión y ensuciamiento en los tubos de los intercambiadores de calor.

Además, con la adición del hidróxido de magnesio se forma sulfato de magnesio el cual no se considera un residuo peligroso que requiera algún tratamiento posterior o disposición controlada sino que, por el contrario, el producto generado puede ser reutilizado de diferentes formas, especialmente en la industria eléctrica-electrónica y del papel (Vanderschuren y col., 1996). En el Anexo A.5 se dan algunos comentarios específicos al respecto.

4.4. Resultados del análisis estadístico de las pruebas

De acuerdo con la especificación CFE-DU100 los resultados obtenidos para cada parámetro obtenido en las diferentes pruebas se deben comparar estadísticamente con los resultados obtenidos para el mismo parámetro durante la prueba de referencia. Para dicha comparación se debe emplear el método de Student con un nivel de confianza del 95%, con la finalidad de determinar si las medias de ambas muestras son significativamente diferentes (Walpole y col., 1999).

Si las diferencias son estadísticamente significativas se puede conocer la magnitud de las mismas a través de la comparación de los valores numéricos. Por el contrario, si las diferencias no son estadísticamente significativas se puede considerar que el uso del aditivo no produce un cambio en el parámetro en cuestión.

En el caso de las pruebas de pH de partículas en soluciones acuosas se realizó este análisis obteniendo diferencias significativas entre las medias de la corrida de referencia y la corrida en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión al 5% de nivel de significancia. En la Figura 4.4 se muestra la distribución de los valores de pH obtenidos en las pruebas así como la ubicación de la media de la muestra (signo más) de estos gráficos. Se puede decir que hay diferencias entre los valores de las medias de ambas muestras aunque no se puede asegurar que sean estadísticamente significativas.

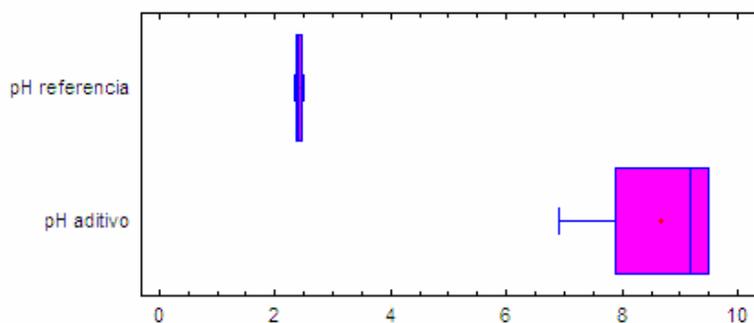


Figura 4.4. Gráfico de cajas y bigotes para la comparación de los valores de pH obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión

En la Figura 4.5, se puede observar la distribución de los resultados de la determinación de la acidez mineral libre de partículas/ceniza para cada una de las pruebas, así como la ubicación de sus medias (signo más). Al realizar la comparación de la media de los valores obtenidos para la prueba de referencia y la media de los valores de la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión, se encontraron diferencias estadísticamente significativas, por lo cual se puede decir que sí hubo un cambio para este parámetro debido al uso del aditivo empleado.

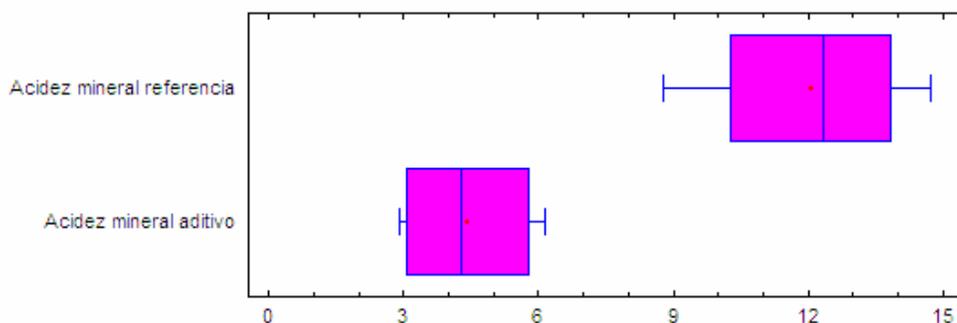


Figura 4.5. Gráfico de cajas y bigotes para la comparación de los valores de acidez mineral libre de partículas/ceniza obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión

Por otro lado, para el caso de la determinación de la concentración de SO_3 en la prueba de referencia se realizó el análisis de varianza (ANDEVA o *Anova*, por su nombre en inglés) donde el factor considerado fue el porcentaje de exceso de oxígeno (0.52, 0.96, 1.51, 1.99%);

considerando como variable de respuesta al porcentaje de exceso de oxígeno, la concentración de SO₃ en dicha prueba (Figura 4.6).

La Tabla 4.8 descompone la varianza de la concentración de SO₃ en dos componentes: un componente entre grupos y otro componente dentro de los grupos. El valor de F que, en este caso, es de 431.125, es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos.

Puesto que el valor **p** de la prueba F es menor a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la concentración de SO₃ en la prueba de referencia de un nivel de porcentaje de exceso de oxígeno a otro para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 4.8. Análisis del factor categórico individual de varianza de la concentración de SO₃ en la prueba de referencia a un nivel de confianza de 95%

Tabla ANOVA para Concentración SO₃ según % exceso O₂

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	2096.83	3	698.944	431.12	0.0000
Intra grupos	71.3333	44	1.62121		
Total (Corr.)	2168.17	47			

De la misma forma, se realizó el análisis de varianza (ANDEVA) para los resultados obtenidos en la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión, considerando como factor al porcentaje de exceso de oxígeno (0.49, 1.05, 1.48 y 2.02%) y como variable de respuesta al porcentaje de exceso de oxígeno, la concentración de SO₃. (Figura 4.7).

La Tabla 4.9 descompone la varianza de la concentración de SO₃ en dos componentes: un componente entre grupos y otro componente dentro de los grupos. F en este caso tiene un valor de 873.934 y es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos.

Puesto que el valor **p** de la prueba F es menor a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la concentración de SO₃ en la prueba de referencia de un nivel de porcentaje de exceso de oxígeno a otro para un nivel de confianza del 95%.

Medias y 95.0 Porcentajes Intervalos LSD

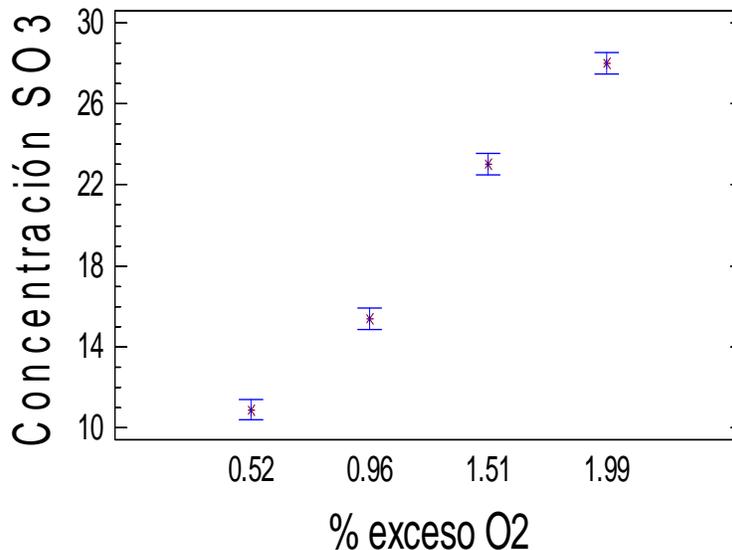


Figura 4.6. Gráfica de medias de la concentración de SO_3 en la prueba de referencia a un nivel de confianza del 95%

Tabla 4.9. Análisis del factor categórico individual de varianza de la concentración de SO_3 en la prueba donde se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza de 95%

Tabla ANOVA para Concentración SO_3 según % exceso O_2

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	1084.22	3	361.408	873.93	0.0000
Intra grupos	18.1958	44	0.413542		
Total (Corr.)	1102.42	47			

Los intervalos mostrados en las Figuras 4.6 y 4.7 determinan que las medias de la concentración de SO_3 son significativamente diferentes unas de otras para cada prueba, a un nivel de confianza del 95% debido a que no se superponen unos a otros en el eje de las ordenadas (Y) que corresponde a la concentración de SO_3 .

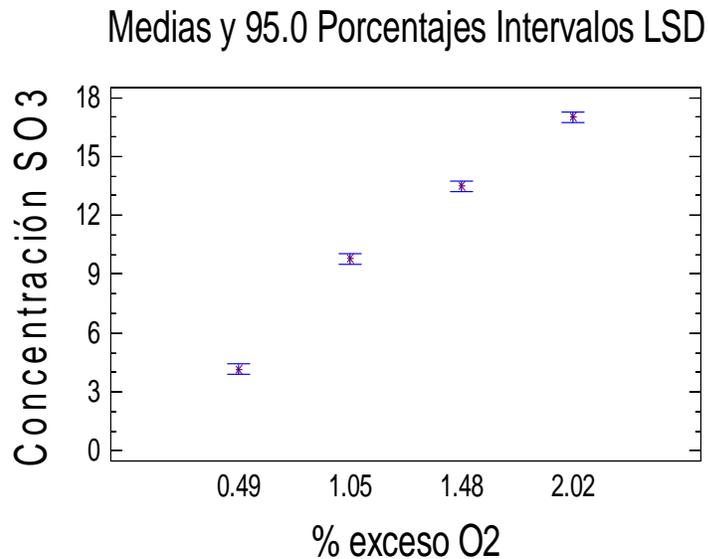


Figura 4.7. Gráfica de medias de la concentración de SO_3 en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza del 95%

En cuanto a los resultados de la determinación de la temperatura de rocío se realizó el análisis de varianza (ANDEVA) tanto para la prueba de referencia como para la corrida en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión.

El factor considerado fue el porcentaje de exceso de oxígeno y como variable de respuesta al mismo se tomó la temperatura de rocío (Figura 4.8 y 4.9).

La Tabla 4.10 descompone la varianza de la temperatura de rocío en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de los grupos. La relación F, que en este caso es igual a 405.576, es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos.

Puesto que el valor p de la prueba F es inferior a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la temperatura de rocío de un nivel de porcentaje de exceso de oxígeno a otro para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 4.10. Análisis del factor categórico individual de varianza de la temperatura de rocío en la prueba de referencia a un nivel de confianza de 95%

Tabla ANOVA para Temperatura rocío según % exceso O₂

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	391.75	3	130.583	405.58	0.0000
Intra grupos	14.1667	44	0.32197		
Total (Corr.)	405.917	47			

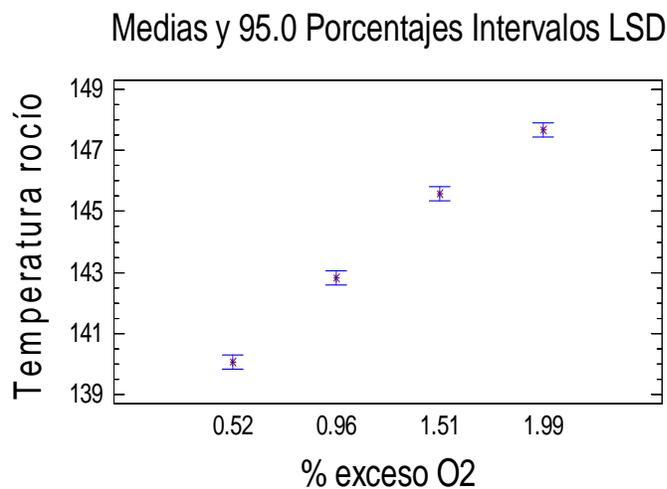


Figura 4.8. Gráfica de medias de la temperatura de rocío en la prueba de referencia a un nivel de confianza del 95%

La Tabla 4.11 descompone la varianza de la temperatura de rocío en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de los grupos. El F-ratio, que en este caso es igual a 1240.95, es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos.

Puesto que el valor **p** de la prueba F es inferior a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la temperatura de rocío de un nivel de porcentaje de exceso de oxígeno a otro para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 4.11. Análisis del factor categórico individual de varianza de la temperatura de rocío en la prueba donde se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza de 95%

Tabla ANOVA para Temperatura rocío según % exceso O₂

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	1487.73	3	495.91	1240.95	0.0000
Intra grupos	17.5833	44	0.399621		
Total (Corr.)	1505.31	47			

Los intervalos mostrados en las Figuras 4.8 y 4.9 determinan que las medias de la temperatura de rocío son significativamente diferentes unas de otras para cada prueba; cuando se varía el porcentaje de exceso de oxígeno, a un nivel de confianza del 95%, esto se debe a que en ninguno de los casos los intervalos de valores mostrados se superponen unos a otros en el eje de las ordenadas, que representa los valores de la temperatura de rocío.

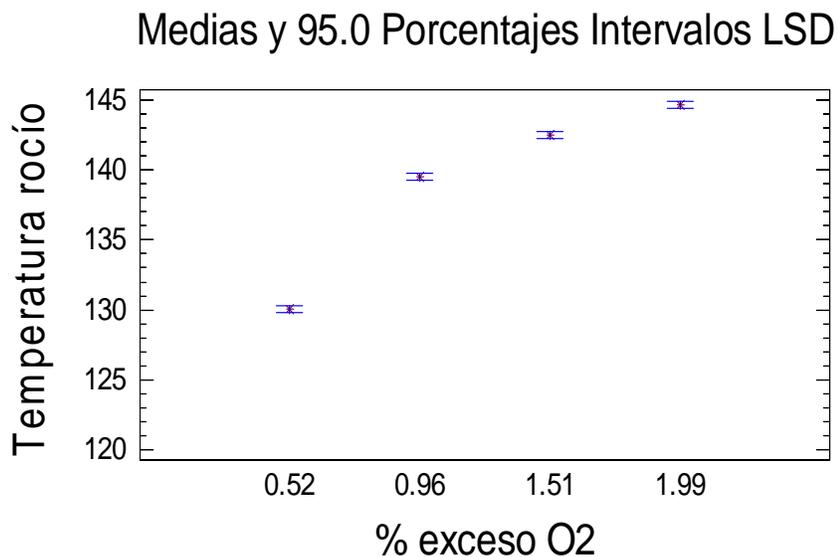


Figura 4.9. Gráfica de medias de la temperatura de rocío en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión a un nivel de confianza del 95%

Posteriormente, se llevó a cabo la comparación entre la media de la prueba de referencia y la media de los resultados de la prueba en la que se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio. Esta comparación al igual que las anteriores se llevó a cabo con el método de Student a un nivel de confianza del 95%. Los resultados de esta comparación, para la determinación de la concentración de SO_3 a los diferentes porcentajes de exceso de oxígeno indican que efectivamente existen diferencias significativas entre ambas pruebas. En la Figura 4.10, se pueden observar las diferentes distribuciones de los valores para cada prueba, así como la ubicación de su media (signo más). De la misma figura se puede decir que las medias de las muestras son diferentes aunque no se puede asegurar que dichas diferencias sean significativas entre los resultados de la prueba de referencia y la prueba en la que se agregó el aditivo a base de hidróxido de magnesio.

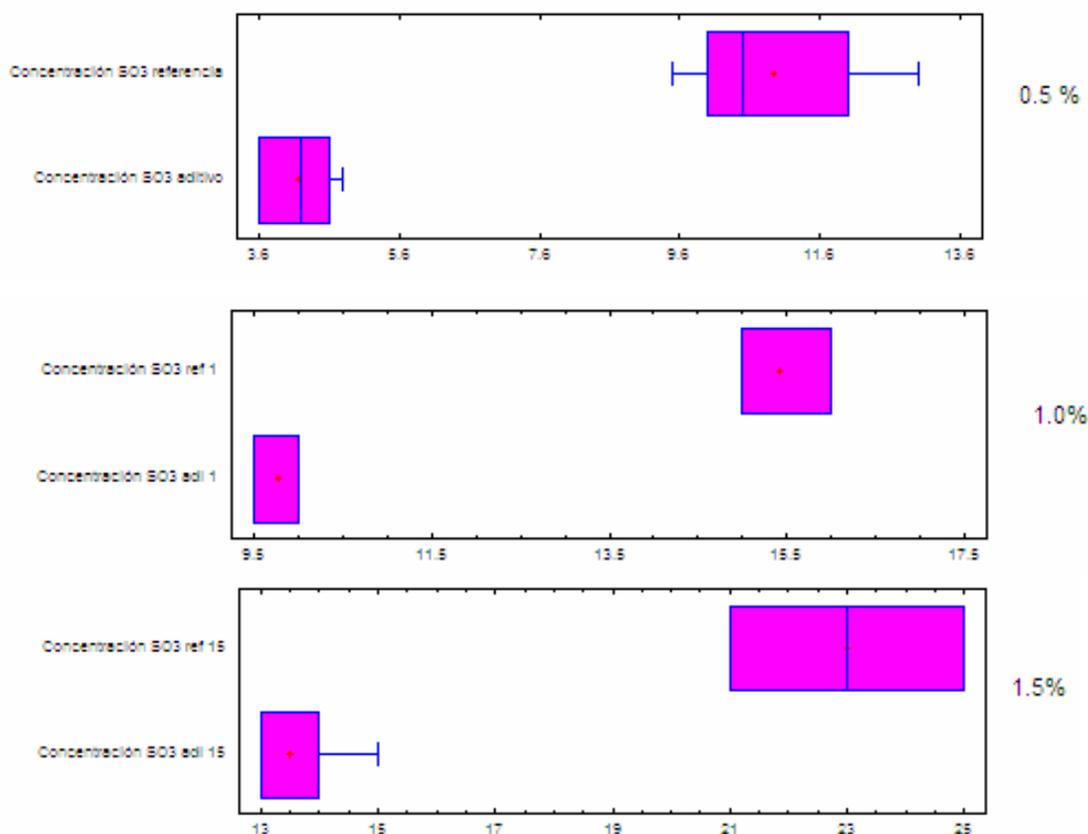


Figura 4.10. Gráficos de cajas y bigotes para la comparación de los valores de concentración de SO_3 obtenidos en las pruebas de referencia y donde se adicionó el aditivo a base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en los gases de combustión para los distintos valores de % de exceso de oxígeno

Es importante mencionar que no se pudo llevar a cabo la comparación entre los resultados obtenidos para este parámetro cuando el nivel de exceso de oxígeno fue del 2.0% debido a que los valores de la prueba de referencia no presentan variabilidad entre ellos.

En cuanto a la comparación de los resultados obtenidos para los valores de la temperatura de rocío en ambas pruebas, se encontraron diferencias significativas utilizando el método de Student con un grado de confianza del 95%.

En la Figura 4.11. se puede apreciar las distintas distribuciones de estos resultados para cada valor de exceso de oxígeno; así como la ubicación de sus medias (signo más) y se observan también diferencias entre los valores de las medias aunque no se puede determinar de esta forma si son estadísticamente significativas, unas de otras.

De acuerdo con los lineamientos planteados por la especificación CFE-DU100 (CFE, 2006c), se puede decir que debido a que sí hay diferencias significativas entre las medias de la prueba de referencia y la prueba en la que se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio, sí existe un cambio considerable para los valores de concentración de trióxido de azufre (SO_3), pH de partículas en soluciones acuosas, acidez mineral libre de partículas/ceniza y la temperatura de rocío debido al uso del aditivo a base de hidróxido de magnesio empleado para la realización de este protocolo de pruebas; por lo que se considera que éste es una buena opción para el tratamiento de este tipo de efluente gaseoso.

En el Anexo A.6 se encuentran los resultados a detalle de los análisis estadísticos que se realizaron para la comparación de las medias utilizando el método de Student con un nivel de confianza del 95% para los distintos parámetros analizados empleando el programa Statgraphics Plus.

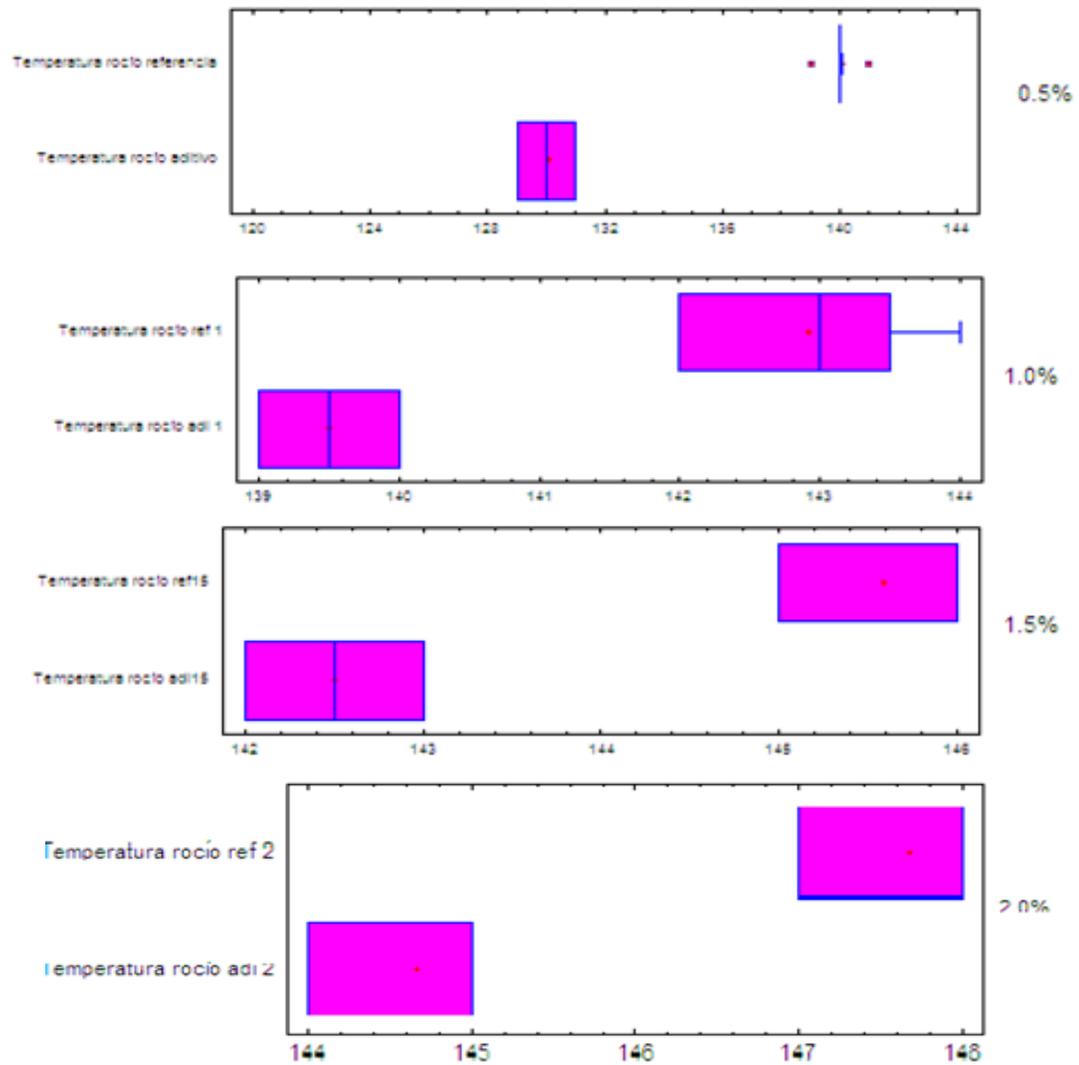


Figura 4.11 Gráficos de cajas y bigotes para la comparación de los valores de temperatura de rocío obtenidos en la prueba de referencia y en la prueba donde se adicionó el aditivo a base de hidróxido de magnesio en los gases de combustión para los distintos valores de % de exceso de oxígeno

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación, se puede concluir que se alcanzó el objetivo propuesto. El hidróxido de magnesio realmente logra neutralizar el trióxido de azufre (SO_3) presente en las emisiones gaseosas generadas por las centrales termoeléctricas que utilizan como fuente de energía combustibles fósiles, en especial combustóleo, haciendo que alcance concentraciones entre 4-17 ppm considerando los excesos de O_2 de 0.5 a 2.0% que, con respecto a las concentraciones de la prueba de referencia, se traduce en un porcentaje de remoción del 43% en promedio.

También es interesante resaltar que el aditivo empleado cumplió con los requisitos necesarios para ser probado en una prueba de campo en la que se pretende demostrar que es efectivo para la remoción de SO_3 cuidando de no rebasar los límites máximos permisibles indicados en la especificación CFE DU100-05 (CFE, 2006c) asegurando de esta manera la protección de los equipos y el medio ambiente.

Además, a través de la investigación realizada se pudo especular un poco más sobre el posible papel del vanadio en los mecanismos a través de los cuales se produce el trióxido de azufre (SO_3) en los generadores de vapor tomando como punto de partida los avances referenciados en la literatura en esta materia (Dunn y col., 1999; Topsøe y Nielsen, 2006), así como las distintas maneras de controlar y prevenir su formación. Adicionalmente, se logró entender de manera más clara el funcionamiento de las formas de mitigación de las emisiones ácidas provocadas por el SO_3 especialmente en el tema de aditivos para la combustión.

En el caso de los aditivos a base de hidróxido de magnesio se pudo comprender ampliamente su modo de funcionamiento y los factores que se mencionaron en el Capítulo 2, que ayudan a mejorar su efectividad como aditivo neutralizante de los gases de combustión, especialmente durante las pruebas preliminares para definir la concentración más adecuada a alimentar.

Además, a través de estos resultados se pudo demostrar que el hidróxido de magnesio es una solución viable para disminuir el carácter ácido de la ceniza y las partículas sólidas

provenientes de la combustión para el caso de combustibles mexicanos, especialmente estos hidrocarburos pesados conocidos genéricamente como combustóleos.

5.2. Recomendaciones

A lo largo del desarrollo de esta investigación surgieron algunas ideas que pueden ser de utilidad para investigaciones posteriores como son:

- * Realizar un muestreo de la ceniza volante mezclada con aditivo a base de hidróxido de magnesio a la salida del horno pero antes de la entrada de los precalentadores de aire, para realizar una determinación de pH de la solución acuosa de esas partículas, ya que si se logra obtener un pH mayor a 8 se puede asegurar que no habrá formación de ácido sulfúrico en las zonas de baja temperatura del generador de vapor y de esta manera se protege al equipo de la corrosión y al mismo tiempo se combate el problema de las emisiones ácidas a la atmósfera.
- * Es importante resaltar el aspecto económico detrás de la utilización de este aditivo para combustión, ya que permite no utilizar calentadores de aire a vapor con lo que se incrementa la eficiencia.
- * Se recomienda realizar una revisión cuidadosa de las normativas que deben cumplir las emisiones gaseosas después de la adición del aditivo en este caso a base de hidróxido de magnesio, en específico las normas para el límite máximo permisible de SO_3 en los gases debido a que, en ocasiones, las normativas indicadas fueron diseñadas para plantas de producción de ácido sulfúrico y la concentración permisible de SO_3 se encuentra dentro del umbral de incertidumbre de la norma y esto genera cierta desconfianza en las mediciones y los valores reportados (Métodos 8 y 8 A de U.S. EPA).

Respecto de las pruebas realizadas en la planta piloto del Instituto de Investigaciones Eléctricas, se sugiere tomar en cuenta las siguientes medidas:

1. La utilización de equipo de protección auditiva durante todo el tiempo en que se realicen pruebas dentro del edificio donde se ubica el horno experimental.
2. Al realizar las extracciones químicas para llevar a cabo la determinación en el laboratorio de la acidez mineral libre de partículas de las cenizas volantes (recolectadas de la salida de gases del horno) es importante utilizar equipo de protección personal (guantes, lentes de seguridad, bata, etc.) y realizar la evaporación de la acetona bajo una campana de seguridad para minimizar accidentes.
3. Al preparar el aditivo a base de hidróxido de magnesio es importante asegurarse de usar equipo de protección personal y de lavarse bien las manos después de manipularlo debido a que esta sustancia puede irritar la piel.
4. Debe tenerse especial precaución cuando se realizan los muestreos de las partículas o cenizas volantes a la salida del tubo de gases de combustión, que se utilizan para las determinaciones de pH de soluciones acuosas de partículas y acidez mineral libre de partículas, debido a que el portafiltro que queda instalado en el punto de muestreo de gases y partículas al final de tubo que los conduce, se encuentra a muy alta temperatura (Figura 3.1). Deben siempre usarse guantes de asbesto o equivalente.

GLOSARIO

Álabe: Cada una de las paletas curvas de la turbina que reciben el impulso del fluido.

Alternador: Máquina eléctrica generadora de corriente alterna.

Analizador paramagnético: Algunos gases como el oxígeno son atraídos por los campos magnéticos. Esta propiedad se denomina paramagnetismo. Los analizadores de gases basados en esta propiedad están compuestos por un conjunto de imanes permanentes con el canto biselado que crea un campo magnético no uniforme. En este campo magnético se sitúan dos pequeñas esferas de vidrio llenas de nitrógeno u otro gas con bajo paramagnetismo. Las esferas están diametralmente unidas a un alambre en el que se ha acoplado también un pequeño espejo. El alambre permite el giro de las esferas pero la torsión tiende a situarlas en el punto de máxima intensidad del campo magnético. Cuando el gas que entra en la célula del detector para su análisis tiene mayor paramagnetismo que el nitrógeno, tiende a ocupar la región de máximo campo magnético desplazando las esferas. El ángulo de giro producido está relacionado con la concentración de gas paramagnético en la célula del detector. Para medir el ángulo de giro, puede utilizarse un haz de luz dirigido al espejo que, al reflejarse, incide sobre una escala graduada. El tiempo de respuesta de estos analizadores es de varios segundos.

Apisonar: Apretar o allanar tierra, grava, etc. por medio de un pisón o una apisonadora.

Área de amortiguamiento: Zona donde se pueden permitir determinadas actividades productivas que sean compatibles con la finalidad de salvaguardar a la población y al ambiente, restringiendo el incremento de la población ahí asentada y capacitándola en los programas de emergencia que se realicen para tal efecto.

Blanquear: Depositar compuestos blancos que cambian la capacidad de las paredes del horno para emitir energía radiante.

Economizador: Es un dispositivo recuperador que se emplea para elevar la temperatura del agua de alimentación, aprovechando el calor de los gases antes de su salida por la chimenea.

Empresa cooperante: Empresa que proporciona algún tipo de ayuda a la investigación presentada ya sea académica, material o económica.

Ensuciamiento: Incrustación de sólidos en los tubos de los intercambiadores de calor que provocan obstrucciones y taponamientos de estos equipos, disminuyendo la superficie activa para la transferencia de calor.

Energía de activación: Es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.

Generador de vapor: Es el conjunto constituido por la caldera con uno, alguno o todos los siguientes aparatos intercambiadores de calor:

- a) Sobrecalentador
- b) Desobrecalentador
- c) Recalentador
- d) Economizador
- e) Precalentador de aire

y cualquier equipo o planta auxiliar que sea necesaria para el adecuado funcionamiento de la unidad, excluyendo los equipo o instalaciones que no modifiquen el estado de entrega del combustible.

Hidrólisis: Desdoblamiento de la molécula de ciertos compuestos orgánicos por acción del agua.

Hormigón: Mezcla compuesta de piedras menudas y mortero de cemento y arena.

Lixiviado: Es el líquido producido cuando el agua percola a través de cualquier material permeable. Puede contener tanto materia en suspensión como disuelta.

mg/Nm³: Forma de expresar concentración en miligramos por metro cúbico en condiciones estándar (0°C y presión de 1.013 bar que son las condiciones a las que 1 mol de gas tiene un volumen de 22.4 L).

Opacidad: Cualidad de opaco. Densidad óptica.

Precalentador de aire: Es un dispositivo recuperador que sirve para elevar la temperatura del aire destinado a la combustión aprovechando el calor de los gases antes de su salida por la chimenea.

Poder calorífico: Es la cantidad de calor que entrega un kilogramo o un metro cúbico de combustible al oxidarse en forma completa.

Sitio activo: Punto en la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula adsorbido.

Sobrecalentador: Es un dispositivo que se emplea para elevar la temperatura del vapor saturado proveniente de la caldera sin aumentarle la presión.

Temperatura de rocío ácido: Punto en el cual manteniendo una presión constante, un ácido en fase gaseosa comienza a condensar.

Precipitadores electrostáticos: Los precipitadores electrostáticos son un dispositivo de alta eficiencia para colectar partículas en seco; aprovechando que éstas pueden adquirir cargas eléctricas. Las partículas adquieren una carga cuando la corriente pasa a través de un arco eléctrico o corona de alto voltaje de corriente directa. Debido a la carga, las partículas son atraídas a una superficie conectada con tierra de la que pueden eliminarse después.

SSF: Segundos Saybolt-Furol

Valor p: Probabilidad de observar diferencias mayores o iguales a las observadas en la muestra si la hipótesis nula fuera cierta. El valor de p es una probabilidad condicionada. El límite para considerar que un valor de p es bajo se suele poner en $p < 0.05$. Cuando $p < 0.05$ se suele rechazar la hipótesis nula y se dice que el resultado es estadísticamente significativo; en cambio cuando $p \geq 0.10$ no se rechaza la hipótesis nula y se dice que no se alcanzó significación estadística.



ANEXO A.1

TIPOS DE COMBUSTÓLEO NACIONAL (Proporcionados por Conroy, 2006)



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:
Especificación No. 405 / 2002

COMBUSTOLEO PESADO

Pruebas	Unidades	Métodos (1)(2)(3)		Especificaciones	
		Oficial	Alternativo		
Temperatura de Inflamación	°C	D 93-00	D 3941-90 (1996)	66	Mín.
Temperatura de Escurrimiento	°C	D 97-96a	D 5949-96	+ 15	Máx.
Agua y Sedimento	% vol	D 1796-97		1.0	Máx.
Viscosidad a 50° C	S. S. F.	D 445-97 y D 2161-93 (1999)	D 88-94 (1999)	475 / 550	
Viscosidad Cinemática a 50° C	cSt	D 445-97		1008 / 1166	
Azufre Total	% peso	D 4294-98	D 1552-00	4.0	Máx.
Vanadio	ppm peso	D 5863-00	UOP 391-91	Reportar	
Poder Calorífico Neto	Mj / Kg	D 4868-90 (1995)	D 4809-95	40	Mín.
Asfaltenos (Ins. en nC7)	% peso	D 3279-97	IP 143-96	Reportar	

OBSERVACIONES:

(1) Los métodos ASTM corresponden a la revisión 2000 publicada.

JL

U. A. B.
CGB / BMG

Hoja 1/2



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:
Especificación No. 406 / 2002

COMBUSTOLEO BAJO AZUFRE

Pruebas	Unidades	Métodos (1)(2)(3)		Especificaciones	
		Oficial	Alternativo		
Temperatura de Inflamación	°C	D 93-00	D 3941-90 (1996)	60	Mín.
Temperatura de Escurrimiento	°C	D 97-96a	D 5949-96	+ 15	Máx.
Agua y Sedimento	% vol	D 1796-97		1.0	Máx.
Viscosidad a 50 °C	S. S. F.	D 445-97 y D 2161-93(1999)	D 88-94 (1999)	450 / 550	
Viscosidad Cinemática a 50 °C	cSt	D 445-97		954 / 1166	
Azufre Total	% peso	D 4294-98	D 1552-00	2.0	Máx.
Vanadio	ppm peso	D 5863-00	UOP 391-91	Reportar	
Poder Calorífico Neto	Mj / Kg	D 4868-90 (1995)	D 4809-95	40	Mín.
Asfaltenos (Ins. en nC7)	% peso	D 3279-97	IP 143 / 96	Reportar	

OBSERVACIONES:

(1) Los métodos ASTM corresponden a la revisión 2000 publicada.

(2) Las tolerancias de precisión por repetibilidad y reproducibilidad y tendencia contempladas en los métodos ASTM, se aplicarán en los análisis comparativos de calidad del producto. **ESTA CONSIDERACION NO ES APLICABLE EN LOS CENTROS PRODUCTORES, LOS QUE INVARIABLEMENTE DEBERAN CUMPLIR CON EL LIMITE ESPECIFICADO.**

J.C.
QGB / BMG

Hoja 1/2



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:
Especificación No. 407 / 2002

COMBUSTOLEO PAÑOL

Pruebas	Unidades	Métodos (1)(2)(3)		Especificaciones	
		Oficial	Alterno		
Temperatura de Inflamación	°C	D 93-00	D 3941-90 (1996)	66	Mín.
Temperatura de Escurrimiento	°C	D 97-96a	D 5949-96	+ 30	Máx.
Agua y Sedimento	% vol	D 1796-97		1.0	Máx.
Viscosidad a 50° C	S. S. F.	D 445-97 y D 2161-93 (1999)	D 88-94 (1999)	475 / 550	
Viscosidad Cinemática a 50° C	cSt	D 445-97		1008 / 1166	
Azufre Total	% peso	D 4294-98	D 1552-00	4.0	Máx.
Vanadio	ppm peso	D 5863-00	UOP 391-91	Reportar	
Poder Calorífico Neto	Mj / Kg	D 4868-90 (1995)	D 4809-95	40	Mín.
Asfaltenos (Ins. en nC7)	% peso	D 3279-97	IP 143-96	Reportar	

OBSERVACIONES:

(1) Los métodos ASTM corresponden a la revisión 2000 publicada.

Jr.

QGB / BMG



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:
Especificación No. 404 / 2002

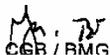
COMBUSTOLEO INTERMEDIO 15

Pruebas	Unidades	Métodos (1)(2)(3)		Especificaciones	
		Oficial	Alternativo		
Peso Específico a 20 / 4 °C		D 1298-99 *	D 4052-96	0.9877	Máx.
Temperatura de Inflamación	°C	D 93-00 *	D 3941-90 (1996)	66	Mín.
Temperatura de Escurrimiento	°C	D 97-96a *	D 5949-96	+ 30	Máx.
Agua y Sedimento	% vol	D 1796-97		1.0	Máx.
Viscosidad a 50 °C	S. S. F.	D445-97 y D 2161-93 (1999)	D 88-94 (1999)	85	Máx.
Carbon Conradson	% peso	D 189-97		20.0	Máx.
Azufre Total	% peso	D 4294-98 *	D 1552-00	4.0	Máx.
Cenizas	% peso	D 482-00a *		0.15	Máx.
Vanadio	ppm peso	D 5863-00	UOP 391-91	500	Máx.

OBSERVACIONES:

(1) Los métodos ASTM corresponden a la revisión 2000 publicada.

91.


CGR / BMG

Hoja 1/1

ANEXO A.2

METODOLOGÍAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

A.2.1. Metodología para la determinación del pH de las partículas en agua destilada

1. Se pesan aproximadamente 0.1 g de muestra colectada en un vaso de precipitados de 20 mL registrándose el peso exacto
2. Se agregan 10 mL de agua destilada (tridestilada) y se pone en agitación por 5 minutos
3. Se deja reposar por un minuto
4. Se determina el pH de la solución y se registra la lectura
5. La muestra se analiza por duplicado

A.2.2. Metodología para la determinación de la acidez mineral libre de partículas/ceniza

Preparación y valoración del NaOH 0.02 N

- I.** Preparar la solución de NaOH 0.02 N a partir de una solución volumétrica de NaOH 0.1 N (estándar).

Esta solución se valora con biftalato de potasio de la siguiente manera:

- A. Poner a secar 3 g de biftalato de potasio en la estufa a 110 ° C durante 1 hr, transcurrido este tiempo, se saca y se coloca en el desecador
- B. Se pesan 0.03 g de biftalato y se transfieren a un matraz erlenmeyer de 250 mL, hacer esto por triplicado
- C. Agregar 100 mL de agua tridestilada y 6 gotas de fenolftaleína
- D. Llenar una bureta de 10 mL con la solución de NaOH a valorar
- E. Titular las soluciones de biftalato de potasio con NaOH y anotar el volumen gastado. Determinar la normalidad de la solución con la siguiente fórmula:

$$N_{NaOH} = \frac{\text{Peso biftalato de potasio}}{(V_{NaOH} \text{ muestra} - V_{NaOH} \text{ blanco})(\text{meq biftalato de potasio})}$$

1. Se pesan aproximadamente 0.2 g de muestra por duplicado en un vaso de precipitados de 20 mL registrándose el peso exacto
2. La muestra se transfiere a un vaso de precipitados de 250 mL, enjuagándose el vaso de 20 mL con 50 mL de acetona
3. El vaso con la muestra se coloca en baño María por un minuto
4. La muestra se filtra con un filtro Whatman del No. 1 en un matraz erlenmeyer de 250 mL
5. El vaso de precipitados se enjuaga con 20 mL de acetona adicionales y los enjuagues se transfieren al matraz erlenmeyer de 250 mL

6. Se agregan 100 mL de agua destilada al matraz con los filtrados de la muestra
7. La muestra se coloca en baño María hasta que el volumen disminuya a 75 mL aproximadamente
8. Prepare un blanco siguiendo mismo procedimiento utilizado para la muestra, colocándolo en el mismo baño María
9. Dejar enfriar las muestras y el blanco
10. La muestra y el blanco se titulan con NaOH, previamente preparado y estandarizado
11. Registrar el volumen gastado para la muestra y el blanco y realizar los cálculos pertinentes para obtener la acidez libre.

Determinación de la acidez mineral libre de partículas

$$mg H_2SO_4 = \frac{(V_{NaOH} - V_{blanco})(N_{NaOH})(Peso\ equivalente\ H_2SO_4)}{Peso\ muestra}$$

Donde el peso equivalente del H_2SO_4 es de 49 g/mol

ANEXO A.3

RESULTADOS DE PRUEBAS DE AJUSTE

Es importante mencionar que las pruebas de ajuste son necesarias para encontrar la dosificación óptima de aditivo necesario para lograr los efectos de neutralización deseados sin causar daños colaterales en el equipo.

En el caso específico de la planta piloto utilizada para la dosificación del aditivo empleado en el protocolo de pruebas en cuestión, aunque se calcula la cantidad de reactivo químico necesario y el lugar donde deben instalarse los dosificadores mediante un modelo matemático, esta cantidad es teórica y las pruebas de ajuste son necesarias para lograr encontrar la dosificación más adecuada para cada equipo en que se utilice esta tecnología.

Las pruebas de ajuste se realizaron manteniendo un exceso de oxígeno lo más cercano al 1%, de acuerdo con el procedimiento indicado en la normativa LAPEM06 Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión (CFE, 2006b) para determinar el pH y acidez mineral de partículas/ceniza, con la finalidad de conocer de manera rápida y sencilla el comportamiento del $Mg(OH)_2$ en la neutralización del trióxido de azufre generado durante la combustión y de esta manera lograr ajustar la dosis de aditivo deseada para cumplir con los requerimientos de la normativa interna de la CFE.

Las dosis de aditivo a base de hidróxido de magnesio empleadas durante las pruebas de ajuste para este protocolo de pruebas fueron las siguientes:

Dosis menor: 1.36 kg de aditivo a base de $Mg(OH)_2$ /1000 kg de combustóleo

Dosis mayor: 9.08 kg de aditivo a base de $Mg(OH)_2$ /1000 kg de combustóleo

Dosis promedio: 3.18-4.54 kg de aditivo a base de $Mg(OH)_2$ /1000 kg de combustóleo

Tabla A.3.1. Resultados de pH de soluciones acuosas de partículas en agua destilada y acidez mineral libre de partículas de cenizas volantes para pruebas de ajuste

PARÁMETRO	RESULTADO					
O ₂ en gases de combustión, % en vol	0.99	1.02	0.97	1.08	1.06	1.02
pH	2.71	3.51	9.91	9.70	4.8	6.3
Acidez mineral libre, mg H ₂ SO ₄ /g muestra	15.19	5.28	0	2.51	2.47	5.97

Otro parámetro importante para verificar la efectividad de los aditivos es la medición de la concentración del trióxido de azufre en los gases y la temperatura de rocío de los mismos. Durante las pruebas de ajuste, se realizaron mediciones de estos parámetros manteniendo un nivel de exceso de oxígeno del 2% de acuerdo con el procedimiento indicado en la normativa LAPEM06 Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión

(CFE, 2006b), las dosis de aditivo a base de hidróxido de magnesio empleadas para estas pruebas se encuentran dentro de la dosis previamente mencionadas.

Tabla A.3.2. Resultados de concentración de SO₃ y temperatura de rocío para pruebas de ajuste

2.05 % O ₂		2.09% O ₂		2.09% O ₂	
SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C	SO ₃ ,ppm	T _r , °C
23	146	17	144	15	143
23	146	19	145	15	144
20	146	19	144	17	144
23	146	17	144	17	145
20	146	19	144	15	144
20	146	17	144	17	144
20	146	17	144	17	145
23	146	17	144	15	144
20	146	17	145	15	143
23	146	19	144	17	144
23	147	17	145	17	144
20	146	17	144	15	145
n.d.	n.d.	17	145	n.d.	n.d.
μ: 22	μ:146	μ: 18	μ:144	μ: 16	μ:144

n.d., no determinado

ANEXO A.4

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL HORNO EN LAS DISTINTAS PRUEBAS

Tabla A.4.1. Condiciones de operación del horno para la determinación de pH y acidez mineral libre de partículas de las cenizas volantes en la prueba de referencia

PARÁMETRO	RESULTADO			
O ₂ en gases de combustión, % vol.	0.96	0.95	0.96	0.97
Flujo de combustible, kg/h	32.31	32.30	32.31	32.31
Flujo de aire de combustión, kg/h	460	461	460	463
Flujo de aire de atomización, kg/h	1.98	1.98	2.02	2.03
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg/cm ²	1.31	1.30	1.30	1.30
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg/cm ²	1.18	1.20	1.16	1.20
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	103	104	104	105
Temperatura del horno, °C	1357	1358	1357	1358

Tabla A.4.2. Condiciones de operación del horno para la determinación de pH y acidez mineral libre de partículas/ceniza en las pruebas con aditivo

PARÁMETRO	RESULTADO			
O ₂ en gases de combustión, % vol.	0.98	0.98	0.99	0.97
Flujo de combustible, kg/h	32.30	32.30	32.31	32.30
Flujo de aire de combustión, kg/h	457	460	459	458
Flujo de aire de atomización, kg/h	2.03	2.03	2.01	2.02
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg/cm ²	1.28	1.28	1.27	1.27
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg/cm ²	1.20	1.20	1.16	1.18
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	104	103	104	103
Temperatura del horno, °C	1346	1349	1347	1354

Tabla A.4.3. Condiciones de operación del horno para la medición de SO₃ en la prueba de referencia

PARÁMETRO	RESULTADO			
O ₂ en gases de combustión, % vol.	0.52	1.05	1.51	1.99
Flujo de combustible, kg/h	32.30	32.30	32.31	32.33
Flujo de aire de combustión, kg/h	452	466	476	489
Flujo de aire de atomización, kg/h	2.02	1.98	2.04	2.01
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.48	1.34	1.30	1.34
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.41	1.26	1.23	1.27
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	105	104	104	105
Temperatura del horno, °C	1366	1359	1354	1346

Tabla A.4.4. Condiciones de operación del horno para la medición de SO₃ en las pruebas con aditivos

PARÁMETRO	RESULTADO			
O ₂ en gases de combustión, % vol.	0.49	0.96	1.48	2.02
Flujo de combustible, kg/h	32.32	32.30	32.32	32.30
Flujo de aire de combustión, kg/h	448	460	470	486
Flujo de aire de atomización, kg/h	2.03	2.02	2.02	2.02
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.30	1.28	1.27	1.37
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.20	1.20	1.20	1.30
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	101	103	103	102
Temperatura del horno, °C	1350	1352	1351	1344

Tabla A.4.5. Condiciones de operación del horno para medición de SO₃ en pruebas de ajuste

PARÁMETRO	RESULTADO		
	O ₂ en gases de combustión, % vol.	2.05	2.09
Flujo de combustible, kg/h	32.31	32.31	32.34
Flujo de aire de combustión, kg/h	486	488	488
Flujo de aire de atomización, kg/h	2.04	2.03	1.99
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.30	1.30	1.48
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.23	1.23	1.41
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	104	105	103
Temperatura del horno, °C	1334	1343	1351

Tabla A.4.6. Condiciones de operación del horno para medición de pH y acidez mineral libre en pruebas de ajuste

PARÁMETRO	RESULTADO					
	O ₂ en gases de combustión, % vol	0.99	1.02	0.97	1.08	1.06
Flujo de combustible, kg/h	32.31	32.30	32.32	32.38	32.31	32.31
Flujo de aire de combustión, kg/h	458	460	460	458	460	463
Flujo de aire de atomización, kg/h	2.05	2.03	2.03	1.98	2.00	2.06
Presión de combustible a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.30	1.30	1.27	1.27	1.07	1.27
Presión de aire de atomización a la entrada del quemador, kg _f /cm ²	1.23	1.23	1.20	1.20	1.07	1.16
Temperatura de combustible a la entrada del quemador, °C	103	105	103	103	103	104
Temperatura del horno, °C	1343	1344	1347	1350	1355	1355

ANEXO A.5

DISPOSICIÓN ADECUADA Y OPCIONES DE REUTILIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

La ceniza volante se puede definir como partículas de ceniza finamente divididas que se encuentran en el combustible y que no consiguen cumplir completamente el proceso de combustión (Malm, 1999).

En las plantas termoeléctricas se genera una gran cantidad de cenizas volantes, las cuales son eliminadas como desecho. Recientemente desde el punto de vista ambiental y de la conservación de los recursos, el uso de estas cenizas se ha hecho atractivo (Pina y col., 2004). Existen diferentes usos potenciales para dichas cenizas, ya que debido a sus características físicas y químicas se pueden aprovechar para explotar distintas áreas de oportunidad, como son:

- Uso como aditivo para producción de hormigón de alta resistencia en la industria cementera
- Uso en pavimentadoras
- Recuperación de metales de valor como son el níquel y el vanadio, a través de una reincineración de las mismas para aumentar la ley de los metales a obtener, aunque para esta aplicación se requieren volúmenes aproximadamente de 10^4 toneladas de ceniza para que sea rentable su transportación a la empresa recuperadora de metales.

Por otro lado, es importante mencionar que actualmente la CFE no le ha dado uso a la ceniza que se obtiene en sus diferentes centrales termoeléctricas, por lo cual para esta empresa las cenizas volantes siguen siendo consideradas como un residuo que puede llegar a ser peligroso dependiendo de sus características físicas y químicas. Por ello, será importante realizar estudios de factibilidad técnico-económica de estos usos para que sean ofrecidas a clientes potenciales en forma gratuita y cubriendo esos clientes sus costos de transportación.

En las pruebas de combustión realizadas en el IIE descritas en esta investigación, la ceniza producida se eliminó haciendo un soplado de hollín hacia la chimenea de salida de gases y ahí fue colectada para su posterior disposición.

Como caso particular, y con base en información proporcionada por Combustión Tecnificada (2006), se puede mencionar la central termoeléctrica Punta Prieta en la cual se obtienen alrededor de 2.5 a 3.0 toneladas de ceniza diaria entre las tres unidades de dicha central. En una visita a dicha central se observó que la ceniza obtenida tenía una consistencia pegajosa y color negro antes del tratamiento con el aditivo a base de hidróxido de magnesio con el cual su consistencia cambió a una ceniza seca, quebradiza y grisácea.

Una vez que se colectan las cenizas después de los precipitadores electrostáticos a través de una mangas que conducen la ceniza a los contenedores (Fotografía 1), estos se transportan a un depósito para su confinamiento que se encuentra alrededor de 10 km de distancia de la central (Fotografías 2 y 3).

Este depósito fue construido con los lineamientos para un sitio de disposición de residuos peligrosos ya que está recubierto por una geomembrana y cuenta con un sistema de

acumulación de lixiviados, sistema de rociado para evitar la volatilización, pozos de monitoreo, etc. (Fotografías 4-6).

El procedimiento a través del cual se lleva a cabo la disposición de las cenizas volantes consiste en humectar la ceniza para evitar la volatilización (Fotografía 7), posteriormente se apisona la misma en la zona de confinamiento (Fotografía 8) y finalmente esta se cubre con tierra. Posteriormente, cuando la zona de confinamiento esté llena a su máxima capacidad se cubrirá con una superficie vegetal (plantas o pasto). El depósito tiene una superficie de 1 hectárea para el confinamiento de las cenizas y 4 hectáreas de área de amortiguamiento (Fotografía 9) (Combustión Tecnificada, 2006).



Fotografía 1. Salida de la ceniza en las tolvas de los precipitadores electrostáticos hacia los contenedores



Fotografía 2. Maniobra para subir los contenedores con ceniza al camión que los llevará al sitio de confinamiento controlado



Fotografía 3. Ajuste de los contenedores de ceniza para su manejo seguro



Fotografía 4. Vista de la zona de confinamiento de la ceniza dentro del sitio de disposición



Fotografía 5. Vista de la geomembrana que recubre la zona de confinamiento



Fotografía 6. Vista de los rodillos empleados para distribuir la ceniza. Derecha: Vista de pozos para lixiviados



Fotografía 7. Vista de la ceniza en proceso de humectación



Fotografía 8. Aplanadora para apisonar la ceniza



Fotografía 9. Zona de amortiguamiento y barda perimetral

Es importante mencionar que este sitio de disposición tiene programado un tiempo de vida útil de 15 años (Fotografía 10) (Combustión Tecnificada, 2006).



Fotografía 10. Vista general del sitio de disposición controlada

ANEXO A.6

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

pH de partículas en soluciones acuosas

Resumen Estadístico

	pH referencia	pH aditivo
Frecuencia	4	4
Media	2.405	8.685
Varianza	0.00456667	1.47417
Desviación típica	0.0675771	1.21415
Mínimo	2.33	6.92
Máximo	2.49	9.49
Rango	0.16	2.57
Asimetría tipi.	0.317495	-1.35934
Curtosis típicada	-0.0116151	1.07921

Comparación de Medias

```

95.0% intervalo de confianza para la media de pH referencia: 2.405 +/- 0.10753 [2.29747,2.51253]
95.0% intervalo de confianza para la media de pH aditivo: 8.685 +/- 1.93199 [6.75301,10.617]
95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
suponiendo varianzas iguales: -6.28 +/- 1.48777 [-7.76777,-4.79223]

```

contrastes t de comparación de medias

```

Hipótesis nula: media1 = media2
Hipótesis alt.: media1 <> media2
suponiendo varianzas iguales: t = -10.3287 P-Valor = 0.0000481519

```

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde -7.76777 hasta -4.79223. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

Acidez mineral libre de partículas/ceniza

Resumen Estadístico

Muestra 1: Acidez mineral referencia

Muestra 2: Acidez mineral aditivo

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	4	4
Media	12.0525	4.415
Varianza	6.28649	2.53577
Desviación típica	2.50729	1.59241
Mínimo	8.78	2.91
Máximo	14.74	6.16
Rango	5.96	3.25
Asimetría tipi.	-0.515297	0.146208
Curtosis típicada	0.257844	-1.87721

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Acidez mineral referencia: 12.0525 +/- 3.98966 [8.06284,16.0422]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Acidez mineral aditivo: 4.415 +/- 2.53388 [1.88112,6.94888]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 7.6375 +/- 3.63395 [4.00355,11.2715]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 5.1427 P-Valor = 0.00213039

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 4.00355 hasta 11.2715. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

Concentración de SO₃

0.5% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Concentración SO₃ referencia
Muestra 2: Concentración SO₃ aditivo

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	10.9167	4.16667
Varianza	1.85606	0.224242
Desviación típica	1.36237	0.473542
Mínimo	9.5	3.6
Máximo	13.0	4.8
Rango	3.5	1.2
Asimetría típica	1.12025	-0.222128
Curtosis típificada	-0.672221	-1.26733

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO₃ referencia: 10.9167 +/- 0.865613 [10.0511,11.7823]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO₃ aditivo: 4.16667 +/- 0.300875 [3.86579,4.46754]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 6.75 +/- 0.863487 [5.88651,7.61349]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 16.2118 P-Valor = 0.0

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 5.88651 hasta 7.61349. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

1% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Concentración SO3 ref 1
Muestra 2: Concentración SO3 adi 1

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	15.4167	9.79167
Varianza	0.265152	0.0662879
Desviación típica	0.514929	0.257464
Mínimo	15.0	9.5
Máximo	16.0	10.0
Rango	1.0	0.5
Asimetría tipi.	0.549285	-0.549285
Curtosis típicada	-1.60008	-1.60008

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO3 ref 1: 15.4167 +/- 0.327171 [15.0895,15.7438]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO3 adi 1: 9.79167 +/- 0.163585 [9.62808,9.95525]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 5.625 +/- 0.344663 [5.28034,5.96966]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 33.8463 P-Valor = 0.0

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 5.28034 hasta 5.96966. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

1.5% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Concentración SO₃ ref 15
Muestra 2: Concentración SO₃ adi 15

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	23.0	13.5
Varianza	4.36364	0.818182
Desviación típica	2.08893	0.904534
Mínimo	21.0	13.0
Máximo	25.0	15.0
Rango	4.0	2.0
Asimetría tipi.	0.0	1.87617
Curtosis tipificada	-1.72848	-0.230464

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO₃ ref 15: 23.0 +/- 1.32725 [21.6728,24.3272]
95.0% intervalo de confianza para la media de Concentración SO₃ adi 15: 13.5 +/- 0.574715 [12.9253,14.0747]
95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
suponiendo varianzas iguales: 9.5 +/- 1.3628 [8.1372,10.8628]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
Hipótesis alt.: media1 <> media2
suponiendo varianzas iguales: t = 14.4568 P-Valor = 1.0294E-12

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 8.1372 hasta 10.8628. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

2% de exceso de oxígeno

No se pudo hacer análisis debido a que no había variabilidad en los datos de concentración de SO₃ en la prueba de referencia.

Temperatura de rocío

0.5% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Temperatura rocío referencia
Muestra 2: Temperatura rocío aditivo

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	140.083	130.083
Varianza	0.265152	0.810606
Desviación típica	0.514929	0.900337
Mínimo	139.0	129.0
Máximo	141.0	131.0
Rango	2.0	2.0
Asimetría tipi.	0.298183	-0.261304
Curtosis tipificada	1.5696	-1.31908

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío referencia: 140.083 +/- 0.327171 [139.756,140.411]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío aditivo: 130.083 +/- 0.572048 [129.511,130.655]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 10.0 +/- 0.62094 [9.37906,10.6209]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 33.399 P-Valor = 0.0

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 9.37906 hasta 10.6209. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre

las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

1% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Temperatura rocío ref 1
Muestra 2: Temperatura rocío adi 1

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	142.917	139.5
Varianza	0.628788	0.272727
Desviación típica	0.792961	0.522233
Mínimo	142.0	139.0
Máximo	144.0	140.0
Rango	2.0	1.0
Asimetría tipi.	0.227767	0.0
Curtosis tipificada	-0.891515	-1.72848

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío ref 1: 142.917 +/- 0.503825 [142.413,143.42]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío adi 1: 139.5 +/- 0.331812 [139.168,139.832]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 3.41667 +/- 0.568433 [2.84823,3.9851]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 12.4654 P-Valor = 1.90785E-11

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 2.84823 hasta 3.9851. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0.

Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.

1.5% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Temperatura rocío ref15
Muestra 2: Temperatura rocío adi15

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	145.583	142.5
Varianza	0.265152	0.272727
Desviación típica	0.514929	0.522233
Mínimo	145.0	142.0
Máximo	146.0	143.0
Rango	1.0	1.0
Asimetría tipi.	-0.549285	0.0
Curtosis tipificada	-1.60008	-1.72848

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío ref15: 145.583 +/- 0.327171 [145.256,145.911]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío adi15: 142.5 +/- 0.331812 [142.168,142.832]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 3.08333 +/- 0.439071 [2.64426,3.5224]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: medial = media2
 Hipótesis alt.: medial <> media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 14.5636 P-Valor = 0.0

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 2.64426 hasta 3.5224. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

2% de exceso de oxígeno

Resumen Estadístico

Muestra 1: Temperatura rocío ref 2
Muestra 2: Temperatura rocío adi 2

	Muestra 1	Muestra 2
Frecuencia	12	12
Media	147.667	144.667
Varianza	0.242424	0.242424
Desviación típica	0.492366	0.492366
Mínimo	147.0	144.0
Máximo	148.0	145.0
Rango	1.0	1.0
Asimetría tipi.	-1.14891	-1.14891
Curtosis típificada	-1.16673	-1.16673

Comparación de Medias

95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío ref 2: 147.667 +/- 0.312835 [147.354,147.98]
 95.0% intervalo de confianza para la media de Temperatura rocío adi 2: 144.667 +/- 0.312835 [144.354,144.98]
 95.0% intervalos de confianza para la diferencia de medias:
 suponiendo varianzas iguales: 3.0 +/- 0.416865 [2.58313,3.41687]

contrastes t de comparación de medias

Hipótesis nula: media1 = media2
 Hipótesis alt.: media1 < media2
 suponiendo varianzas iguales: t = 14.9248 P-Valor = 0.0

Esta opción ejecuta la prueba t para comparar las medias de las dos muestras. También establece los intervalos de confianza o los límites para cada media y para la diferencia entre las medias. De particular interés está el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde 2.58313 hasta 3.41687. **Dado que el intervalo no contiene el valor de 0.0, existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras para un nivel de confianza del 95%.** La prueba t también puede aplicarse para probar una hipótesis específica sobre la diferencia entre las medias de las poblaciones de las que proceden las dos muestras. En este caso la prueba, se ha realizado para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que la diferencia no es igual a 0.0. **Puesto que el valor p calculado es inferior a 0.05, se puede rechazar la hipótesis nula a favor de la alternativa.**

BIBLIOGRAFÍA

Álvarez, X. 2007. Asocian contingencias ambientales con termoeléctrica CFE. El Universal. México. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.eluniversal.com.mx/estados/64302.html>

ASTM. 1999. *Standard Test Methods for pH of Water*. ASTM D 1293-99. ASTM International. West Conshocken, PA, EEUU.

Baukal, C.E. Jr. 2004. *Industrial Combustion Pollution and Control*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUU.

Burdett, N. A. 1981. The kinetics of the reaction between gas phase SO₃ and particulate MgO. *Journal of the Institute of Energy*. **54**:187-192.

Carter, N. W. T., Brooks, W, J, D.1983. An engineer's appreciation of the acid smut problem and its solution. *Journal of the Institute of Energy*. **56**:100-106.

Castro-González, J. A., Rivas-Penney, C. R., Durán-Moreno, A., Durán-de-Bazúa, C. 2001. Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, **16**(2):89-100.

Castro-González, J. A., Rivas-Penney, C. R., Durán-Moreno, A., Durán-de-Bazúa, C. 2004. Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas. Estado del arte. *Vol. 3. Serie: Química Ambiental de la Atmósfera*. Pub. Prog. Ing. Quim. Amb. y de Quim. Amb. 126 pags. Facultad de Química y Programa Universitario de Energía, UNAM. ISBN 968-36-9293-1. 1ª Ed. (2001), 2ª Ed. (2002), 3ª Ed. (2004). México D.F. México.

Centro de Estudios de la Energía.1993. *Combustibles y su combustión*. Manuales técnicos y de instrucción para conservación de energía. España.

CFE. 2006a. Comisión Federal de Electricidad. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.cfe.gob.mx>

CFE. 2006b. Comisión Federal de Electricidad. LAPEM06 Procedimiento para la aceptación de prototipos de aditivos para la combustión. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.cfe.gob.mx/NR/rdonlyres/D278E1EF-35A7-45E2-8B0B-95C1C319D986/4079/LAPEM06.pdf>

CFE. 2006c. Comisión Federal de Electricidad. Especificación CFE DU100-05 *Aditivos para la combustión*. Proporcionado por Combustión Tecnificada, 2006.

Combustión Tecnificada. 2006. *Comunicación personal*. México D.F. México.

Conroy, L. 2006. *Comunicación personal*. México D. F. México.

Departamento de Difusión. 1998. “Los crudos mexicanos, sus características”. Boletín IIE, mayo-junio 1998. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>

Diego-Marín, A. 2007. *Comunicación personal*. Palmira, Cuernavaca, Morelos. México.

Diego-Marín, A., Salinas-Bravo, V. M., Porcayo-C, J. 2001. Uso de crudo maya despuntado como combustible alternativo al combustóleo. *Boletín IIE*. Mayo-Junio. **25** (3):126-130.

Diego-Marín, A., Martínez-Flores, M.A., Tamayo-Flores, G.A., Meléndez-Cervantes, C., Alarcón-Quiroz, E., Reynoso-Martínez, R., Jiménez-Nares, G., Pérez-Flores, G. 2005. *Evaluación de la combustión de combustóleo en un horno experimental con los aditivos FUEL-TECH 9102 y FUEL-TECH 8263 plus*. Marzo. Informe IIE/44/12856/I 01/F. GPT 44 714. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Palmira, Cuernavaca, Mor., México.

Diego-Marín, A., Martínez-Flores, M.A., Tamayo-Flores, G.A., Meléndez-Cervantes, C., Alarcón-Quiroz, E. 2001. Desarrollos en la tecnología para la combustión de emulsiones agua en combustóleo mexicano. *Boletín IIE*. Mayo-Junio. **25**(3):118-125.

Dunn, J.P., Stenger, H.G. Jr., Wachs, I.E. 1999. Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: Molecular structure-reactivity relationships and reaction kinetics. *Catalysis Today*. **51**:301-318.

EPA. 2006. *Code of Federal Regulation, Environmental Protection Agency*. “Method 3A - Determination of Oxygen and Carbon Dioxide Concentration in Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure)”. Vol. 40, Part 60, App. A. Washington, D.C. EEUU.

Flores-Moreno, R. 1991. Estudio del diseño y el comportamiento de equipos para la medición de SO₃ en gases de combustión de CT. *Tesis profesional*. UAEM, Cuernavaca, Mor. México.

García-San-José, R. 2001. Teoría de la combustión. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.energia.inf.cu/ieemep/SyT/CDG/Taller1BURE/COMBUSTION.PDF>

Garfias-y-Ayala, F. J., Barojas-Weber, L. 1995. *Residuos peligrosos en México*. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Instituto Nacional de Ecología. 203 pp. México D. F. México.

Hedley, A.B. 1961. A study of the formation of sulphur trioxide in flames in relation to the problem of low temperature corrosion in combustion appliances. *Tesis doctoral*. Department of Fuel Technology and Chemical Engineering. University of Sheffield. Inglaterra.

Hesketh, H.E. 1991. *Air pollution control: traditional and hazardous pollutants*. Technomics. Lancaster, PA. EEUU.

IMP. 2007. Instituto Mexicano del Petróleo. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>

Land Instruments Inc. 2006. Land Dewpoint Meter. Dronfield, UK. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: <http://www.Landinst.com>

Lapuerta-Amigo, M., Hernández-Adrover, J. J. 1998. *Tecnologías de la combustión*. Colección Ciencia y Técnica. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. España.

Malm, W. C. 1999. *Introduction to visibility*. CIRA, Colorado State University. EEUU.

Moretti, A. L., Triscori, R. J., Ritzenthaler, D. P. 2006. A system approach to SO₃ mitigation. Presentado en EPRI-DOE-EPA-AWMA *Combined Power Plant Air Pollution Control Mega Symposium*. 8 pp. Baltimore, Maryland. EEUU.

Pina, L., Eligleys, D., García, C. 2004. Operational variable effects on heavy metals acid leaching present in fly ash. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 27(1): 33-40.

Raask, E. 1984. The use of additives in oil fired systems. *Engineering Science King Saud University*. 10(1,2):95-106

Radway, J.E. 1977. Measurement technique evaluates boiler fuel additives. *Hydrocarbon Processing*. 56(2):92-94.

Radway, J.E., Hoffman, M.S. 1987. Operations Guide for the Use of Combustion Additives in Utility Boilers. *EPRI Report CS-5527*. Palo Alto, California, EEUU.

Rousseau, R. A, Post, R. M., Patterson, R. E. 1986. Gas phase neutralization of sulfuric acid in residual oil-fired power plant flue gas. Presentado en *IEEE Power Generation Conference*. 8 pp. Portland, Oregon. EEUU.

Schnelle, K. B. Jr., Brown, C. A. 2002. *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC Press, Nueva York, EEUU.

SENER. 2007. Secretaría de energía. Prospectiva del sector eléctrico 2007-2016. *Consulta a redes internacionales*. Dirección electrónica: http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/pub/Prospectiva%20Sector%20Electrico%20FINAS.pdf -

Smyrniotis, C. R., Rivera, E. 2004. Controlling opacity, SO₃, fouling and slagging in oil-fired utility boilers: Technology and experience. Presentado en *Electrical Power 2004 Conference*. 13 pp. Baltimore, EEUU.

Southwest Research Institute. 1988. *Residual Fuel Oil User's Guidebook*. Volume 2: Residual Oil-Fired Boilers. EPRI AP-5826. Volume 2. Project 2106-2. Final Report. August 1988. San Antonio, Texas, EEUU.

Squires, R.T. 1982. The kinetics of SO₃ formation in oil-fired boilers. *Journal of the Institute of Energy*. **55**:41-46.

Srivastava, R. K., Miller, C. A., Erickson, C., Jambhekar, R. 2004. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants. *Journal of the air and waste management association*. **54**(6):750-762.

Stern, A. C. 1977. *Air pollution*. Vol.4: Engineering control of air pollution. 3^a. Ed. Academic Press. Nueva York. EEUU.

Topsøe, H.F.A., Nielsen, A. 2006. The action of vanadium catalysts in the sulfur trioxide synthesis. *Catalysis Today*. **111**:12-18.

Vanderschuren, J., Laudet, A., Pettiau, X. 1996. Reduction of acid pollutants by means of magnesium hydroxide slurries in a three-stage scrubber. En Piccinini, N, De Lorenzo, R. (Eds.) *Chemical Industry and environment II*. Turin, Italia.

Walpole, R.E., Myers, R.H., Myers, S.L. 1999. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. 6^a. Ed. Pearson Educación. México.

Walsh, P. M., Mormile, D. J., Piper, B. F. 1993. Sulfur trioxide formation in the presence of residual oil ash deposits in a electric utility boiler. *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*. **38**:294-300.