

# ***Taller Sobre Reducción de Emisiones Ambientales de Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno***

## **Experiencia de México con Pirólisis y Gasificación para el Manejo de Residuos Peligrosos**

**Porfirio Caballero**  
*ITESM-Centro de Calidad Ambiental*

# Contenido

- Generalidades de la Gasificación
- Proceso de QTA para el tratamiento de BPC's.  
*Ternium Hylsa, S.A. de C.V.*
- Tratamiento de Clorofluorocarbones G22 y G23. *Quimobásicos, S.A. de C.V.*
- Panorama Internacional de Procesos de Gasificación
- Conclusiones

# Qué es la Gasificación?

- Proceso térmico en atmósfera reductora para la conversión de materiales base carbono en mezclas gaseosas de hidrógeno y monóxido de carbono (Gas de Síntesis).
- Ecuaciones básicas

Exotérmicas:

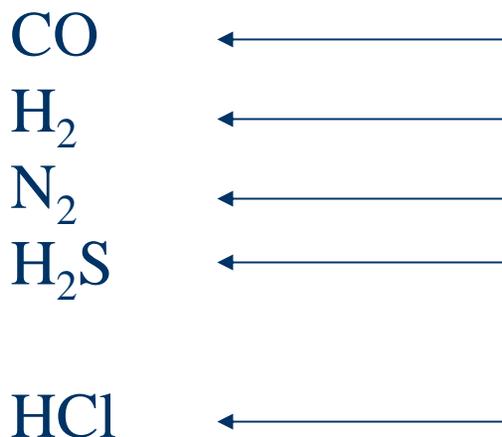


Endotérmicas:



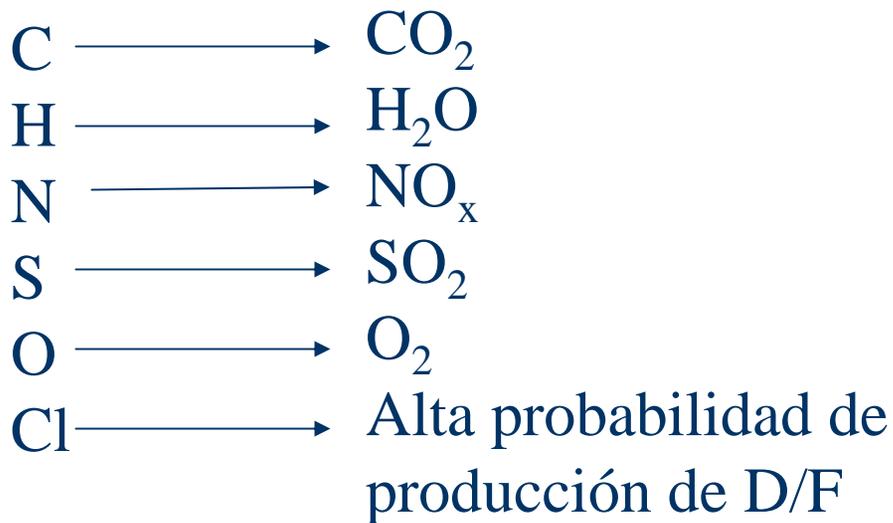
# Comparación de Procesos Térmicos

## Gasificación



Proceso con oxígeno limitado  
(Atmósfera Reductora)

## Incineración



Proceso con exceso de oxígeno  
(Atmósfera Oxidante)

# Proceso QTA para el tratamiento de BPC's

- Modelación de las condiciones de operación
- Diseño de protocolo de pruebas en una instalación a escala piloto
  - 0% PCBs
  - 5% PCBs
  - 10% PCBs
  - 0% PCBs (Limpieza)

# Modelación del proceso

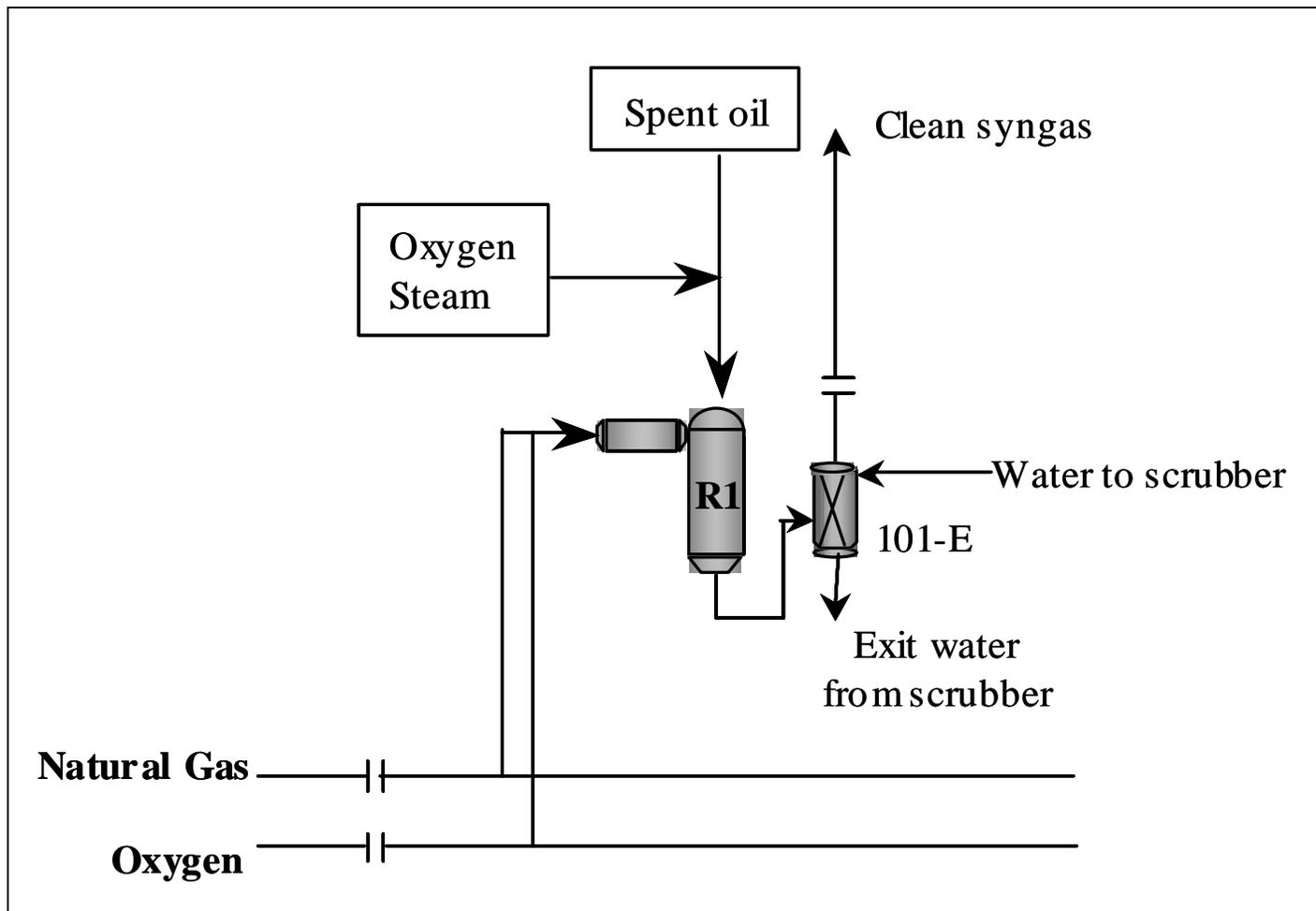
- Plataforma Computacional: Aspen Plus®
- Módulo RGIBBS
  - Simulación basada en el análisis termodinámico de procesos unitarios.

# Modelación del proceso de BPCs con Hexaclorobenceno como surrogado



El modelo predice que la formación de productos no deseados como fosgeno y dioxinas y furanos no es favorecida

# Diagrama de Flujo Simplificado del Proceso



# Protocolo de Muestreo

- Mediciones de las descargas del proceso:
  - Aire: BPCs, D/F, metales (12), partículas, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCt, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>
  - Agua: BPCs, Dx/F, HCl, cloruros, cloro total
- Caracterización del aceite gastado
- Cálculo de la eficiencia de destrucción

# Caracterización del Gas de Síntesis

	Unidades <sup>a,b</sup>	BLANCO	BPC's 5%	BPC's 10%
<b>Hidrógeno (H<sub>2</sub>)</b>	% V	46.7	46.1	45.6
<b>Monóxido de Carbono (CO)</b>	% V	33.4	34.2	34.6
<b>Bióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	% V	18.7	18.5	18.9
<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	% V	1.0	0.9	0.6
<b>Nitrógeno (N<sub>2</sub>)</b>	% V	0.2	0.3	0.4
<b>Oxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>)</b>	mg/m <sup>3</sup>	2.5	2.9	4.2
<b>Bióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>)</b>	mg/m <sup>3</sup>	7.5	8.7	4.4
<b>Cloruro de Hidrógeno (HCl)</b>	mg/m <sup>3</sup>	< 0.58	< 0.57	< 0.29
<b>BPC's Totales</b>	mg/m <sup>3</sup>	2.23E-05	3.4E-05	8.97E-04
<b>Dioxinas y Furanos</b>	ng-EQT/m <sup>3</sup>	6.5E-06	8.1E-06	7.1E-06

<sup>a</sup>Porcentaje en volumen base seca

<sup>b</sup>mg o ng por m<sup>3</sup> @ 298°K, 1 atm, base seca y 7% O<sub>2</sub>

# Dioxinas y Furanos en el Gas de Síntesis

Congéneres	TEF	Blanco	5 % BPCs	10 % BPCs
		ng/m3 EQT, cn, bs @ 7%O2	ng/m3 EQT, cn, bs @ 7%O2	ng/m3 EQT, cn, bs @ 7%O2
<b>Dioxinas</b>				
2,3,7,8 - TCDD	1	< 7.3E-04	< 2.5E-04	< 6.4E-04
1,2,3,7,8 - PeCDD	0.5	< 3.1E-04	< 3.3E-04	< 3.7E-04
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.1	< 1.3E-04	< 1.1E-04	< 1.2E-04
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.1	< 1.3E-04	< 1.1E-04	< 1.2E-04
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.1	< 1.2E-04	< 1.0E-04	< 1.1E-04
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.01	< 1.6E-05	< 6.1E-06	< 4.4E-06
OCDD	0.001	<b>6.5E-06</b>	<b>8.1E-06</b>	<b>7.1E-06</b>
<b>Furanos</b>				
2,3,7,8 - TCDF	0.1	< 3.6E-05	< 8.7E-05	< 8.8E-05
1,2,3,7,8 - PeCDF	0.05	< 6.8E-05	< 5.0E-05	< 2.9E-05
2,3,4,7,8 - PeCDF	0.5	< 6.3E-04	< 4.7E-04	< 2.7E-04
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.1	< 6.6E-05	< 5.7E-05	< 2.8E-05
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.1	< 6.2E-05	< 5.4E-05	< 2.7E-05
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.1	< 6.9E-05	< 5.9E-05	< 3.0E-05
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.1	< 7.1E-05	< 6.1E-05	< 3.1E-05
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.01	< 5.0E-06	< 2.6E-06	< 3.6E-06
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.01	< 5.9E-06	< 3.1E-06	< 4.2E-06
OCDF	0.001	< 1.4E-06	< 1.7E-06	< 1.1E-06

# BPCs en el Gas de Síntesis

Congéneres	TEF	Blanco	5% BPCs	10% BPCs
	WHO	mg/m <sup>3</sup> , cn, bs	mg/m <sup>3</sup> , cn, bs	mg/m <sup>3</sup> , cn, bs
	(Mammals/Humans)	@7% de O <sub>2</sub>	@7% de O <sub>2</sub>	@7% de O <sub>2</sub>
PCB-77	0.0001	<b>4.7E-08</b>	<b>3.0E-08</b>	<b>4.2E-08</b>
PCB-81	0.0001	< 3.5E-09	< 3.4E-09	< 3.0E-09
PCB-105	0.0001	<b>4.8E-08</b>	<b>2.5E-08</b>	<b>3.5E-08</b>
PCB-114	0.0005	< 3.0E-09	< 3.1E-09	< 3.4E-09
PCB-118	0.0001	<b>1.8E-07</b>	<b>8.5E-08</b>	<b>9.6E-08</b>
PCB-123	0.0001	< 3.2E-09	< 3.2E-09	< 3.6E-09
PCB-126	0.1	< 1.7E-09	< 2.8E-09	< 4.5E-09
PCB-156/157	0.0005	<b>6.2E-09</b>	<b>9.6E-10</b>	<b>5.7E-09</b>
PCB-167	0.00001	<b>1.4E-09</b>	< 1.9E-09	<b>1.7E-09</b>
PCB-169	0.01	< 2.5E-09	< 2.7E-09	< 2.2E-09
PCB-189	0.0001	< 3.3E-09	< 3.4E-09	< 3.1E-09

# Caracterización del Agua de Proceso

<b>Prueba</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cloruros</b>	<b>Cloro Total</b>	<b>BPC's</b>	<b>Dioxinas y Furanos</b>
		mg/l	mg/l	mg/l	ng/l
	Agua de Repuesto	58	< 0.09		
<b>Blanco</b>	Entrada Torre	66	< 0.09		
	Salida de Torre	74	< 0.09	< 0.002	9.4E-05
<b>5% PCB's</b>	Entrada Torre	651	< 0.09		
	Salida de Torre	756	< 0.09	< 0.002	1.5E-04
<b>10% PCB's</b>	Entrada Torre	1,864	< 0.09		
	Salida de Torre	1,850	< 0.09	< 0.002	8.4E-03
<b>Limpieza</b>	Entrada Torre	2,407	< 0.09		
	Salida de Torre	2,551	< 0.09	< 0.002	

# Dioxinas y Furanos en el Agua de Proceso

CONGENERE		AGUA DE REPUESTO	BLANCO	BPC´s 5%	BPC´s 10%	REFERENCIA
	ITEF	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	CE 2000/C25-02
2,3,7,8-TCDD	1	< 6.52	< 7.58	< 6.58	< 7.05	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	< 11.2	< 8.35	< 6.8	< 8.4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	< 11	< 19	< 11.3	< 25	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	< 10.8	< 17.8	< 10.7	< 24.9	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	< 12.6	< 19.9	< 12.7	< 26.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	< 13.4	< 20.4	< 15.6	< 15.4	
OCDD	0.001	< 25.2	93.6	152	84.9	
2,3,7,8-TCDF	0.1	< 11.7	< 10.9	< 11	83.3	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.5	< 14.1	< 14.8	< 14	< 21.7	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.05	< 13.4	< 14.1	< 12	< 20.1	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	< 2.84	< 9.33	< 3.7	< 4.58	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	< 2.76	< 9.33	< 3.65	< 4.66	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	< 3.16)	< 10.4	< 3.96	< 4.97	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	< 4.91	< 16	< 5.86	< 7.24	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	< 8.42	< 8.31	< 7.46	< 8.25	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	< 14	< 13.6	< 12.2	< 13.4	
OCDF	0.001	< 49.8	< 49.5	< 42.7	< 57.8	
ITEF TEQ		0.00	0.094	0.152	8.41	
ITEF TEQ ng/l		0	0.0000936	0.000152	0.00841	0.3

# Cumplimiento con la Normatividad Nacional MRP6

Base seca, 298°K, una atmósfera @ 7% O<sub>2</sub>

		BLANCO	BPC's 5%	BPC's 10%	Máximo Permissible
Partículas Suspendidas Totales (PST)	mg/m <sup>3</sup>	6.3	2.1	2.7	30
Monóxido de Carbono (CO)	mg/m <sup>3</sup>				63
Oxidos de Nitrógeno (NOx)	mg/m <sup>3</sup>	1.67	1.94	2.81	300
Bióxido de Azufre (SO <sub>2</sub> )	mg/m <sup>3</sup>	5.04	5.81	2.93	80
Cloruro de Hidrógeno (HCl)	mg/m <sup>3</sup>	< 0.039	< 0.038	< 0.019	15
Hidrocarburos Totales (HCT)	mg/m <sup>3</sup>				10
Pb + Cr + Cu + Zn	mg/m <sup>3</sup>	0.1272	0.0670	0.0412	0.7
As + Se + Co + Ni + Mn + Sn	mg/m <sup>3</sup>	0.0819	0.0713	0.0471	0.7
Cadmio (Cd)	mg/m <sup>3</sup>	< 0.0002	< 0.0003	< 0.0002	0.07
Mercurio (Hg)	mg/m <sup>3</sup>	0.00004	0.00005	0.00019	0.07
Dioxinas y Furanos	ng-EQT/m <sup>3</sup>	6.505E-06	8.100E-06	7.072E-06	0.5
Eficiencia de Remoción y Destrucción	%		99.9999998	99.9999972	<b>99.9999 Mínimo</b>

# Tratamiento de Genetrones G22 y G23 Quimobasicos, S.A. de C.V.

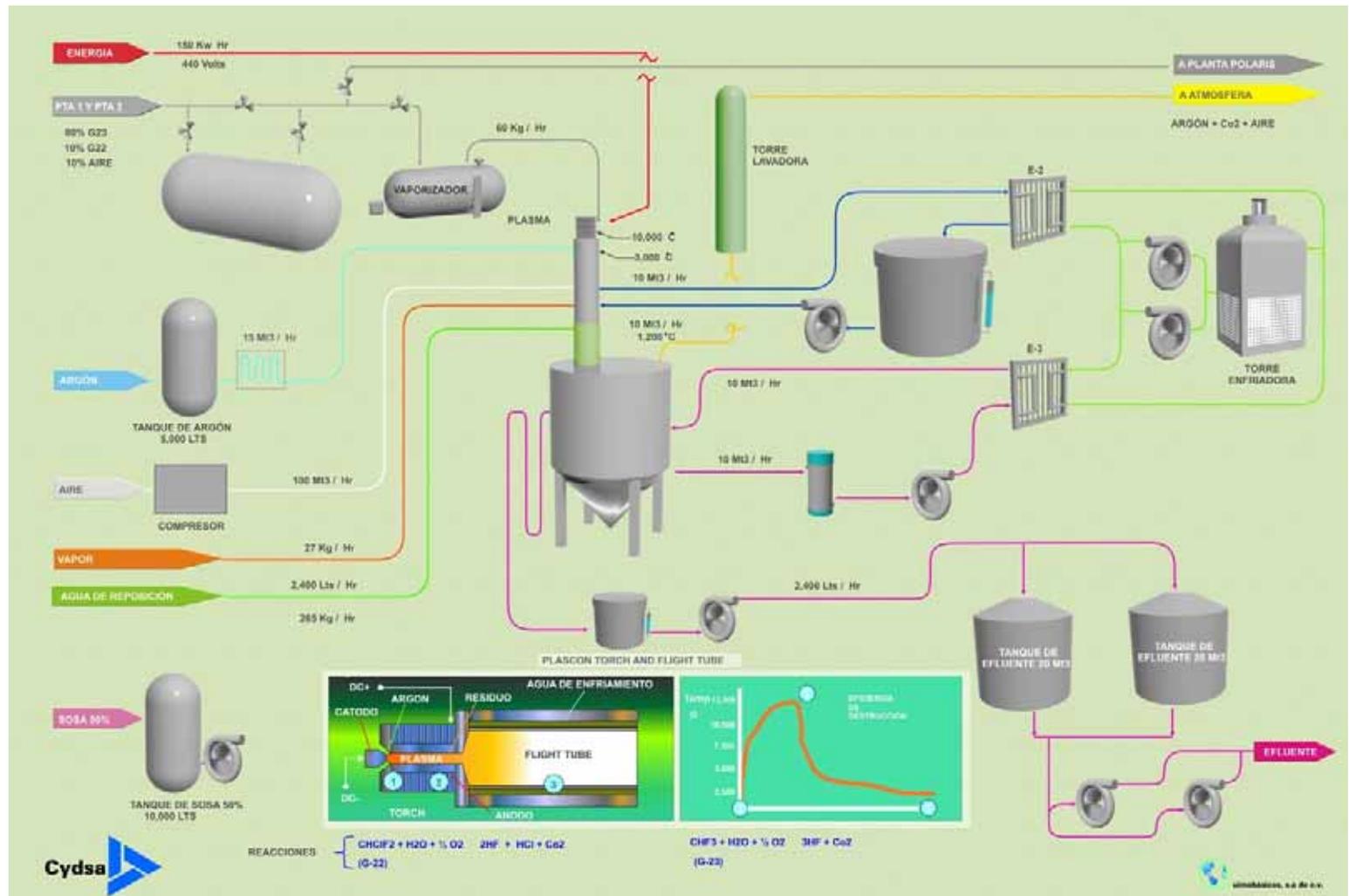
- G-23 es un compuesto de la familia de hidrofluorocarbonos (HFC) y es uno de los seis gases de efecto invernadero incluidos en el Protocolo de Kyoto.
- G23 se genera como subproducto en la producción de G-22 el cual es un gas utilizado como refrigerante y aerosol propelente.
- El G-23 tiene un potencial de calentamiento 11,700 veces superior el dióxido de carbono.

# Características de Proceso

El proceso se lleva a cabo en un plasma eléctrico bajo atmósfera reductora de argón y alimentando oxígeno al equilibrio para convertir el CO en CO<sub>2</sub>.



# Diagrama de Proceso



# Resultados de Proceso

G23	< 0.427 ppbv
G22	< 0.429 ppbv
Dioxinas y Furanos	0.00009 ng/m <sup>3</sup> -EQT
<b>Eficiencia de Destrucción</b>	
G22	> 99.99999997
G23	> 99.99999995

# D/F en Gas de Descarga

Congéneres	TEF	Promedio
		ng/m <sup>3</sup> EQT, cn, bs @ 7%O <sub>2</sub>
<b>Dioxinas</b>		
2,3,7,8 - TCDD	1	< 1.1E-03
1,2,3,7,8 - PeCDD	0.5	< 9.4E-04
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.1	< 2.0E-04
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.1	< 2.0E-04
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.1	< 2.2E-04
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.01	< 1.7E-05
OCDD	0.001	< 1.9E-05
<b>Furanos</b>		
2,3,7,8 - TCDF	0.1	<b>8.0E-05</b>
1,2,3,7,8 - PeCDF	0.05	< 7.0E-05
2,3,4,7,8 - PeCDF	0.5	< 6.2E-04
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.1	< 1.0E-04
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.1	< 1.0E-04
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.1	< 1.0E-04
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.1	< 9.0E-05
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.01	<b>1.0E-05</b>
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.01	< 1.2E-05
OCDF	0.001	< 2.0E-06
<b>Total 2.3.7.8 Sustituidas</b>		<b>9.00E-05</b>

# Panorama Internacional

- **Gasification Technologies Council**

<http://www.gasification.org/>

## **Clasificación por Tipo de Material**

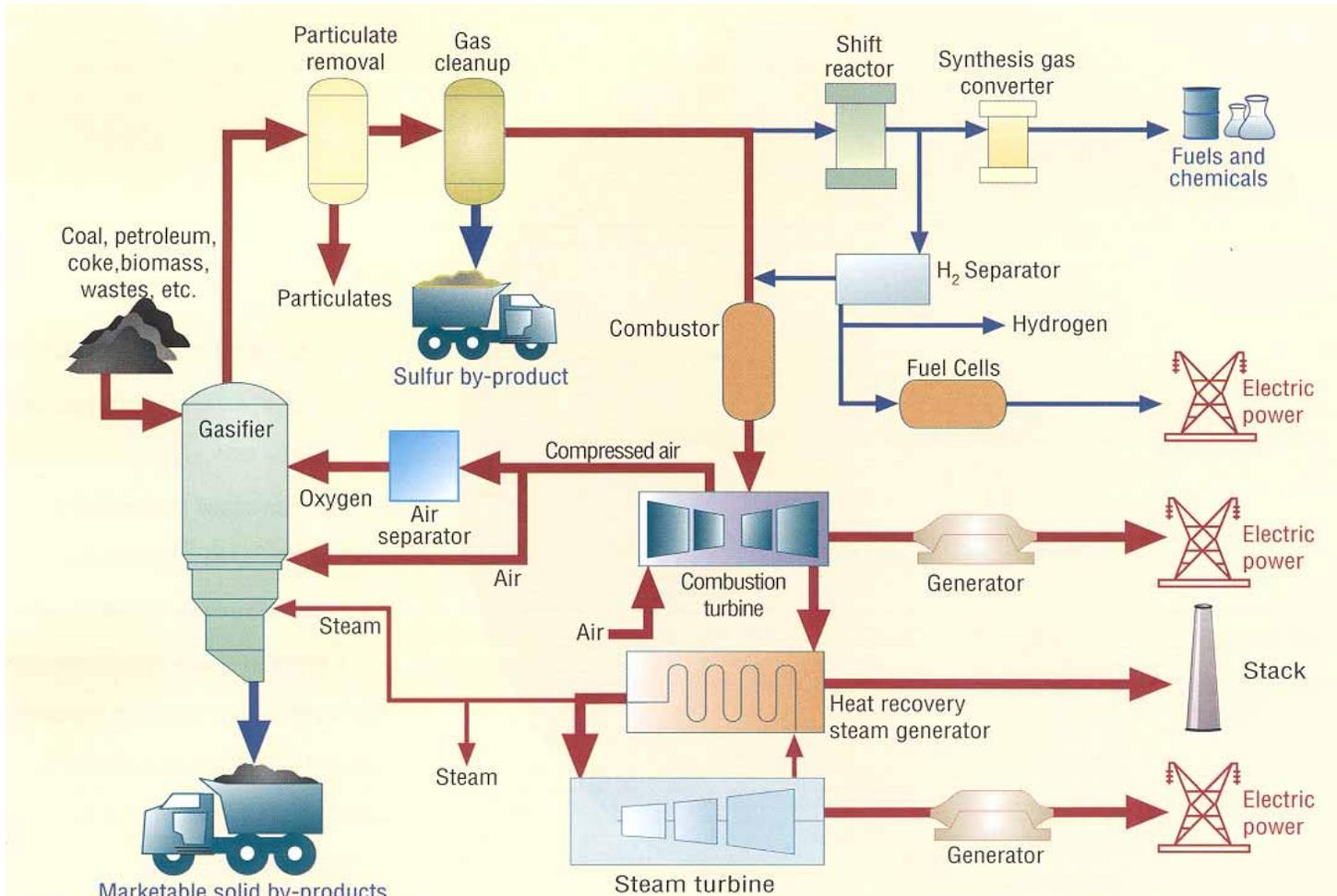
Biomasa/Residuos

Carbón

Petcoke

Petróleo

# Evaluación US-DOE



## Canadá

<u>No.</u>	<u>Material</u>	<u>Capacidad</u>	<u>Producto</u>
1	Asfalto	3,100 ton/d	Hidrógeno

## Estados Unidos

<u>No.</u>	<u>Material</u>	<u>Capacidad</u>	<u>Producto</u>
6	Carbón	50-10,000 ton/d	Syngas
9	Gas	Variable	H2
7	Petcoke	150-10,000 ton/d	Electricidad Amonia
4	Petróleo	176-1,1000 ton/d	Synagas, H2 Químicos

# Alemania

<b>No.</b>	<b>Material</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Producto</b>
1	Biomasa	650 ton/d	Gas
3	MSW	600-1,800 ton/d	Electricidad
1	Carbón	977 ton/d	Metanol
1	Gas	3E+6 MMscf/d	CO
14	Petróleo	Variable	H2, Metanol, Amonia

## China

<b>No.</b>	<b>Material</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Producto</b>
<b>28</b>	<b>Carbón</b>	<b>Variable</b>	<b>Metanol, Fertilizantes</b>
<b>1</b>	<b>Gas</b>	<b>700 ton/d</b>	<b>Amonia</b>
<b>12</b>	<b>Petróleo</b>	<b>Variable</b>	<b>Syngas, Químicos</b>

## Brasil

<b>No.</b>	<b>Material</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Producto</b>
<b>1</b>	<b>Biomasa</b>		<b>Electricidad 30 MW</b>

# Conclusiones

- La gasificación es una tecnología probada que puede utilizarse para el tratamiento de diferentes residuos.
- La formación de D/F no es favorecida en las condiciones de operación.
- Permite la flexibilidad de obtener diferentes productos de a las necesidades del momento

# Agradecimientos

- Ternium Hylsa, S.A. de C.V.
- Quimobásicos, S.A. de C.V.