

99
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"MODELO MATEMATICO DE SOLUBILIZACION DE ARSENICO
CONTENIDO EN LAS CENIZAS DE DESECHO DE LA
PLANTA CARBOELECTRICA RIO ESCONDIDO"**

FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A
ROSA MARIA RAMIREZ ZAMORA

México, D. F. 1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	4
2.1 <i>Definición y tipos de ceniza</i>	4
2.2 <i>Transporte y disposición final de cenizas.</i>	4
2.2.1 <i>Disposición vía húmeda</i>	5
2.2.2 <i>Disposición vía seca</i>	8
2.3. <i>Características de las cenizas de plantas carb- boeléctricas de otras partes del mundo</i>	11
2.3.1 <i>Componentes de mayor concentración en cenizas</i>	11
2.3.2 <i>Elementos traza en cenizas</i>	14
2.4 <i>Impacto en la salud por los contaminantes en- contrados en las cenizas.</i>	19
2.4.1 <i>Estudios realizados fuera del país</i>	20
2.4.1 <i>Estudios realizados en la República Mexicana</i>	21
2.5 <i>Factores que afectan la lixiviación de elemen- tos traza en cenizas.</i>	21
2.5.1 <i>Factores físicos</i>	22
2.5.1.1 <i>Características del líquido</i>	22
2.5.1.2 <i>Características del desecho sólido</i>	22
2.5.2 <i>Factores químicos</i>	23
2.5.2.1 <i>Solubilidad de elementos traza en ce- nizas</i>	23
2.5.2.2 <i>Transformaciones químicas</i>	29
2.6 <i>Métodos experimentales para estudiar el compor- tamiento de lixiviación de elementos traza</i>	30
2.6.1 <i>Diseño de experimentos de extracción de elementos contenidos en cenizas</i>	33
2.7 <i>Métodos analíticos para la determinación de ar- sénico</i>	36

2.7.1	Métodos para la determinación de arsénico por absorción atómica	37
2.7.2	Métodos analíticos por colorimetría	40
2.8	Teoría superficie-respuesta	44
2.8.1	Teoría de los diseños experimentales para la obtención de superficies-respuestas.	44
2.8.2	Validez del modelo.	53
3.	CARACTERIZACION DE LA ZONA DE INFLUENCIA	55
3.1	Localización Geográfica	55
3.2	Clima y Vegetación	57
3.2.1	Precipitación	58
3.2.2	Evaporación y evaporación real	58
3.2.3	Temperatura	61
3.2.4	Vegetación	61
3.3	Geohidrología	62
3.4	Geomorfología	66
4.	PROCESOS DE MANEJO Y DISPOSICION DE CENIZAS EN LA CARBOELECTRICA RIO ESCONDIDO	69
4.1	Descripción global del proceso de generación	69
4.1.1	Características del combustible	71
4.1.2	Características de la materia inorgánica del carbón	71
4.2	Sistema de combustión	73
4.2.1	Proceso de combustión	74
4.3	Procesos fisicoquímicos de la generación de cenizas	75
4.3.1	Conversión de los minerales de la materia inorgánica del carbón	75
4.3.2	Concentración de arsénico en cenizas	78
4.4	Estimación de la producción de cenizas	79
4.5	Sistema de manejo de carbón	84
4.6	Sistema de manejo de cenizas	85
5.	CARACTERIZACION DE CENIZA Y AGUA	88
5.1	Muestreo de cenizas y suelo	88
5.2	Caracterización General de Cenizas	91

5.2.1	Difracción de rayos X	91
5.2.2	Microscopía Electrónica	93
5.2.3	Espectroscopia de absorción atómica	101
5.2.4	Especiación química.	107
5.3.	<i>Caracterización de agua</i>	110
6.	EXPERIMENTACION	113
6.1	<i>Metodología experimental</i>	114
7.	RESULTADOS	121
7.1	<i>Validez del modelo estadístico de solubilización</i>	125
7.2	<i>Análisis de resultados</i>	125
8.	CONCLUSIONES	127
	REFERENCIAS	
	ANEXOS	

RELACION DE TABLAS

TABLA 2.1.	MATERIALES USADOS COMO IMPERMEABILIZANTES
TABLA 2.2	COMPOSICION QUIMICA DE CENIZA VOLANTE
TABLA 2.3.	OXIDOS PRESENTES DE CENIZA VOLANTE
TABLA 2.4	COMPOSICION DE MUESTRAS DE CENIZA Y CARBON
TABLA 2.5	ELEMENTOS TRAZAL EN CENIZAS DE CARBON
TABLA 2.6	ELEMENTOS TRAZA EN CENIZAS DE FONDO Y VOLANTES
TABLA 2.7	ELEMENTOS DETECTADOS EN CENIZA POR CFE
TABLA 2.8	VALORES DE METALES ENCONTRADOS EN LAS CENIZAS DE LA PLANTA CARBOELECTRICA DE RIO ESCONDIDO POR CFE
TABLA 2.9	CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS TRAZA EN CENIZA Y LIXIVIADOS
TABLA 3.1	DATOS METEOROLOGICOS
TABLA 3.2	TIPOS DE VEGETACION
TABLA 4.1	CARACTERISTICAS DEL CARBON
TABLA 4.2	PARAMETROS PARA ESTIMAR LA PRODUCCION DE CENIZAS
TABLA 4.3	PRODUCCION ESTIMADA DE CENIZAS
TABLA 5.1	OXIDOS DETECTADOS EN CENIZA INTEGRAL DE LA PLANTA CARBOELECTRICA RIO ESCONDIDO POR DIFRACCION DE RAYOS X
TABLA 5.2	CONTENIDO QUIMICO DE UNA CENIZA DE REFERENCIA
TABLA 5.3	ANALISIS DE METALES EN LA CENIZA DEL PRIMER MUESTREO
TABLA 5.4	ANALISIS DE METALES EN LIXIVIADOS DE CENIZA INTEGRAL
TABLA 5.5	ANALISIS QUIMICO DE LA CENIZA VOLANTE
TABLA 5.6	ANALISIS QUIMICO DE LA CENIZA DE FONDO
TABLA 5.7	ANALISIS FISICO DE CENIZAS
TABLA 5.8	IDENTIFICACION DE LA ESPECIE DE ARSENICO
TABLA 5.9	ANALISIS DE MUESTRAS DE AGUA
TABLA 6.1	ENSAYOS PARA UN MODELO CUADRATICO.
TABLA 6.2	NIVELES DE LOS FACTORES
TABLA 6.3	RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA REAPIDEZ DE SOLUBILIZACION DE ARSENICO
TABLA 7.1	RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE SOLUBILIZACION
TABLA 7.2	ARSENICO LIXIVIADO A TEMPERATURA MEDIA CONSTANTE (20°)
TABLA 7.3	ARSENICO LIXIVIADO CALCULADO CON EL MODELO

RELACION DE FIGURAS

- FIG 2.1 Sistema de manejo de ceniza de la planta carboeléctrica Colstrip en Montana
- FIG 2.2 Superficies generadas por ecuaciones de segundo orden con tres variables
- FIG 3.1 Croquis de localización Cuenca Carbonífera Río Escondido.
- FIG 3.2 Distribución anual de precipitación y evaporación.
- FIG 3.3 Distribución anual de temperaturas
- FIG 3.4 Red de flujo del acuífero Sabinas-Reynosa
- FIG 3.5 Modificación de la red de flujo del acuífero por efecto del bombeo
- FIG 3.6 Material de aluvión (paleocanal)
- FIG 3.7 Definición de estructuras encontradas con tratamiento de iluminación artificial
- FIG 4.1 Esquema general de una planta carboeléctrica
- FIG 4.2 Balance de cenizas de planta carboeléctrica Río Escondido
- FIG 4.3 Flujo de sistema de manejo de carbón en la planta carboeléctrica Río Escondido
- FIG 4.4 Flujo de ceniza volante en la planta carboeléctrica Río Escondido
- FIG 5.1 Localización de sitios de muestreo
- FIG 5.2 Composición mineral de la ceniza
- FIG 5.3 Ceniza volante a 430 aumentos
- FIG 5.4 Ceniza volante a 1500 aumentos
- FIG 5.5 Ceniza de fondo a 430 aumentos
- FIG 5.6 Ceniza de fondo a 430 aumentos
- FIG 5.7 Ceniza de referencia a 430 aumentos
- FIG 6.1 Rapidez de reacción en función del tiempo.
- FIG 6.2 Rapidez de solubilización de arsénico para tiempo corto de 0 a 180 minutos.
- FIG 6.3 Rapidez de solubilización de arsénico para tiempo largo de 0 a 72 horas.
- FIG 7.1 Superficie-respuesta obtenida de la experimentación para un modelo cuadrático.
- FIG. 7.2 Superficie-respuesta obtenida con el modelo cuadrático.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo matemático que permite evaluar el grado de solubilización del arsénico contenido en las cenizas de desecho de la planta carboeléctrica Río Escondido, Coah., por efecto de las condiciones de pH y contenido de humedad en los sistemas de manejo y disposición de las cenizas.

Mediante la utilización del método se definen las condiciones óptimas de manejo del residuo, determinando los intervalos de pH y contenido de humedad en los que se minimiza el riesgo de contaminación a aguas subterráneas.

1. INTRODUCCION

La generación de 1200 MW en la planta carboeléctrica Río Escondido en Coahuila, requiere un consumo de 4.38 millones de toneladas de carbón al año produciendo aproximadamente 1.5 millones de toneladas de ceniza, la cual actualmente es desalojada por vía seca.

El ochenta por ciento de las cenizas producidas en esta carboeléctrica son de tipo volante (0.01 a 100 μm) y el veinte por ciento son tipo fondo (100 a 500 μm). Estas cenizas se captan en precipitadores electrostáticos para después pasar a tolvas almacenadoras de donde se bombean neumáticamente hasta unos silos desde donde se vierten en camiones para su traslado y disposición final en una pila de 15 m de altura, 350 m de anchura y 1450 m de longitud.

El sistema empleado para el transporte y disposición de las cenizas tiene un costo que en un sentido económico es muy elevado, por lo que se ha planteado la posibilidad de cambiar a la alternativa de transporte directo vía húmeda por tubería.

Debido a que no se conocen los efectos ambientales que la forma

actual de disposición y el nuevo sistema puedan ocasionar al acuífero localizado en los sitios de disposición de las cenizas, la Comisión Federal de Electricidad solicitó al Instituto de Ingeniería la realización del presente estudio con objeto de determinar las condiciones de manejo y disposición de este residuo en las que no represente un riesgo ambiental a las aguas subterráneas, superficiales y al suelo ocasionado por los sistemas de transporte y disposición final de cenizas vía húmeda y vía seca por bandas, con humectación de las cenizas; con esto tener un criterio para poder decidir si el cambio de vía seca a vía húmeda es lo más adecuado.

Con este propósito, se realizó una revisión bibliográfica sobre los problemas de transporte, disposición final y caracterización de las cenizas en plantas carboeléctricas (cap. 2); la caracterización de la zona de influencia a través de un estudio geomorfológico utilizando la técnica de percepción remota mediante imágenes de satélite, con objeto de diagnosticar si la ubicación de la zona de disposición final de las cenizas es adecuada y el análisis de los informes geohidrológicos para por una parte obtener el valor de los diferentes niveles de experimentación para la variable temperatura, y por otro analizar el impacto sobre la vegetación por disposiciones anteriores de ceniza (cap 3); una revisión de proceso de generación y manejo de cenizas para la planta carboeléctrica Río Escondido (cap 4) y análisis de cenizas y agua

de la zona (cap 5) encontrando que es el arsénico el único elemento como potencial contaminante.

El desarrollo de un modelo matemático de la solubilización del arsénico contenido en las cenizas se realizó con el objeto de tener una herramienta que ayudara a conocer la cantidad lixiviable de arsénico en función de las principales variables que intervienen en el proceso como son: temperatura, pH y contenido de humedad en las cenizas, para determinar la influencia de factores externos y de manejo en la solubilización del arsénico con el objeto de conocer las condiciones en que puede manejarse el residuo con un máximo de seguridad.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Definición y tipos de ceniza.

La denominación de ceniza generalmente se refiere al residuo que queda de una substancia después de una combustión completa.

La ceniza se clasifica por su tamaño de partícula principalmente en dos tipos: 1) ceniza de fondo y 2) ceniza volante; un tercer tipo que se conoce es la ceniza integral (mezcla de ceniza de fondo y volante). La ceniza volante está definida como la porción de la ceniza producida en la combustión del carbón que tiene un tamaño de partícula (de 0.01 a 100 μm) suficientemente pequeño como para ser arrastrada del quemador por los gases de combustión a través de la chimenea; la porción de ceniza que no es arrastrada (100 a 500 μm) por el gas de chimenea es conocida como ceniza de fondo. La proporción promedio más común para la ceniza integral, es de 80% en peso de ceniza de fondo y 20% de ceniza volante (Sharma et al., 1989).

2.2 Transporte y disposición final de ceniza.

La producción de energía por medio de la combustión de carbón

implica la formación de un producto de desecho (cenizas) el cual necesita un apropiado manejo y disposición que produzca un mínimo impacto al medio ambiente. Esto es debido a que se ha encontrado que las cenizas contienen metales peligrosos (As, Cr, Cd y Pb). En EUA y Europa existen alrededor de 800 plantas carboeléctricas (50% solo en EUA) con capacidades de producción que van desde 200 hasta 1300 MW. En México la central carboeléctrica Río Escondido que genera 1200 MW, produce como desecho 1.5 millones de toneladas de ceniza anualmente (aproximadamente 4000 ton/día). Además, actualmente se construyen dos plantas de este tipo (MICARE, 1989).

Los elevados volúmenes de ceniza generados y el riesgo potencial de contaminación al medio ambiente han propiciado el análisis de los actuales sistemas de manejo y disposición de ceniza que son vía húmeda y vía seca.

2.2.1 Disposición vía húmeda.

En este método se pueden introducir un número amplio de variaciones ingenieriles en un sistema para disposición vía húmeda. A continuación se presenta un diagrama representativo de un sistema de disposición vía húmeda (FIG: 2.1):

En el caso de sistemas de colección de ceniza volante seca, la ceniza puede ya sea ser directamente desalojada usando un sistema

hydrovac para después ser bombeada a la "laguna", o neumáticamente llevada a un sistema de transferencia donde la ceniza es mezclada con agua y entonces bombeada a la "laguna".

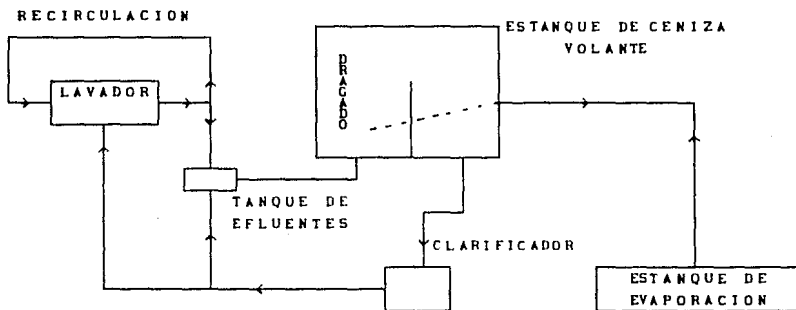


FIG. 2.1 Sistema de manejo de ceniza en la planta carboeléctrica Colstrip en Montana.

No todos los sistemas de disposición de ceniza cuentan con sistemas de recuperación y reuso de agua, pero en el diseño de sistemas nuevos, se considera la recirculación y óptimo manejo del agua como aspectos primordiales (MICARE, 1989). La disposición vía húmeda puede ser utilizada sin problemas desde un punto de vista técnico para una gran variedad de desechos de combustión si se cumplen dos condiciones:

- El sitio de disposición puede ser convertido en receptor con una mínima cantidad de diques construidos o excavaciones

- realizadas, de otra forma los costos se elevarían demasiado.
- El aditivo de estabilización para disminuir la posibilidad de impacto ambiental está disponible a costo razonable, incluyendo los costos de transportación.

Un punto importante en la disposición de ceniza vía húmeda es el control de la movilización de lixiviados. Una medida convencional es localizar los sitios de disposición de estos residuos en áreas donde los estratos de suelos tengan baja permeabilidad, se requieren construir presas de material con baja permeabilidad para minimizar filtraciones.

Si la permeabilidad del residuo y de los estratos de suelo no son lo suficientemente bajos como para controlar la filtración a los niveles deseados se emplean revestimientos artificiales o selladores. Los revestimientos son una barrera que impide el paso de los lixiviados a través del suelo, estos consisten en una capa natural de arcilla compactada procurando que la permeabilidad se reduzca a $1 \cdot 10^{-7}$ cm/seg, otros tipos de revestimientos utilizados son los de concreto o de membranas sintéticas. Ningún material es completamente impermeable, esto se debe principalmente a fallas en las juntas, deficiente acondicionamiento del suelo y fracturas. Los materiales comunes para impermeabilizar se presentan en la TABLA 2.1

TABLA 2.1 MATERIALES USADOS COMO IMPERMEABILIZANTE

Polietileno Material relativamente económico, con las desventajas de ser poco resistente a la abrasión, susceptible a la luz solar (por lo que requiere de una cubierta de suelo, esto sucede en la mayoría de las membranas) y depende fundamentalmente del acondicionamiento del suelo para evitar roturas y del traslape de juntas para evitar fugas. El polietileno clorosulfonado resiste ataques químicos, clima adverso y no requiere cubierta protectora pero presenta problemas en el curado, en México se conoce como Hypalon.

Polivinilo (PVC). Ligeramente más económico que el polietileno, presenta susceptibilidad al envejecimiento y a la luz solar. Si se minimiza la intemperización con una cubierta y su espesor es superior a 0.25 mm, el PVC se considera satisfactorio.

Concreto. Aún cuando su permeabilidad es de 1×10^{-8} cm/s, no se considera viable, pues presenta fracturas durante su colocación.

Asfalto. Se ha encontrado que el asfalto-concreto es más flexible que el concreto y se utiliza en capas de 5 a 8 cm espesor. Sin embargo, los costos son su principal limitante, además de la uniformidad de la aplicación. El asfalto-suelo se ha probado para impermeabilizar rellenos sanitarios, encontrando que son más flexibles y resistentes a fracturas que el asfalto-concreto y no presentan problemas de envejecimiento.

Arcilla. Se recomiendan cuando existe el material cerca de la zona de aplicación. Se logra permeabilidades de 10^{-5} a 10^{-8} cm/s. es susceptible a fracturas y movimientos del terreno.

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369

2.2.2 Disposición vía seca.

La operación de un sistema de disposición vía seca contempla cuatro pasos básicos:

- Colección/almacenamiento.
- Procesamiento (secado, mezclado de cenizas, estabilización, etc).
- Transferencia/ almacenamiento/ transporte, y
- Disposición y compactación.

La naturaleza exacta de cada operación depende principalmente del tipo de desecho a manejar y de la localización del sitio de disposición. Cuando los sitios de disposición están localizados a gran distancia de la planta carboeléctrica (o de la planta procesadora del desecho), la ceniza volante libre de humedad es bombeada neumáticamente hasta silos de almacenamiento, de donde son transportadas mediante camiones o carros de ferrocarril al sitio de disposición final. En tales casos, si es necesario se humecta el polvo para evitar su pérdida por acción del viento durante su transportación. La operación de humectación se lleva a cabo utilizando molinos rotatorios horizontales o verticales. Estas unidades requieren agua a presiones de 5.63 kg/cm^2 .

Se utilizan transportadores de pilas para mover los desechos hacia las áreas de disposición y equipo de remoción de tierra es usado para extender y compactar los desechos. Esto es solamente práctico para operaciones relativamente pequeñas de disposición.

Para almacenar la ceniza Metcalf, J.R., (1987) diseñó 3 depósitos

de concreto tipo "bunker" de 400 m³ de capacidad, cada uno alimentado por la ceniza de 2 calderas. Usaron estructuras rectangulares de 29 m x 12 m divididas en 3 depósitos de 9 m x 11 m x 14 m de profundidad, sostenidos por pilotes de 18 m de altos, dando como resultado estructuras de 32 m de altura.

La forma convencional de almacenamiento en México es mediante el "apilado", las pilas o elevaciones tienen alturas de 15 m; los intervalos más comunes de altura de acuerdo con Santhanam et al., (1981) son de 9-25 m. La ceniza de este tipo de almacenamiento se dispone con un 15% de humedad con objeto de lograr una eficiente distribución y compactación del residuo.

En Sudáfrica (Lorenzato, A.G.; Blackbeard, P.J., 1987) la disposición de cenizas por método húmedo o "slurry" se usaba en plantas productoras de energía eléctrica hasta 1980, pero por rehabilitación de tiraderos de ceniza, estabilidad y seguridad de los 14 millones de toneladas anuales que generan de ceniza (Boswell, J.E.S., 1987) se cambió a método seco en la nueva central de 3600 MW con 6 calderas de 600 MW cada una.

2.3 Características de las cenizas de plantas carboeléctricas de otras partes del mundo.

La composición química de un desecho sólido es un factor importante que determina la rapidez de disolución de los elementos contenidos en el residuo, así como también en la calidad del lixiviado generado.

2.3.1 Componentes de mayor concentración en cenizas.

Las cenizas volantes varían en su composición química dependiendo del carbón de origen y de las condiciones de operación en el horno. En general, aproximadamente el 95 a 99% de cenizas volantes consisten de óxidos de Si, Al, Fe y Ca, alrededor de 0.5 a 3.5% consisten de Na, K, P y S, el resto lo constituyen elementos traza. La TABLA 2.2 muestra la variación en la composición química de las cenizas volantes de elementos y componentes que se encuentran en mayor proporción. (Fisher et al., 1976).

Las cenizas constan de minerales denominados silicatos ferroaluminatos amorfos, siendo el Si, Al y Fe los elementos mayoritarios de la matriz cristalina, y porcentajes significativos de K, Na, y Ti, (0.01-0.8 %), como se observa en la TABLA 2.2 (Hullett, et al., 1980). Estos elementos se encuentran presentes generalmente en forma de óxidos TABLA 2.3.

TABLA 2.2 COMPOSICION QUIMICA DE CENIZA VOLANTE.

Elemento	Concentración (%)
Si	19.1 - 28.6
Fe	1.00 - 26.0
Al	0.10 - 17.3
Ca	0.10 - 12.6
Mg	0.04 - 6.0
K	0.19 - 3.0
S	0.10 - 1.5
P	0.04 - 0.8
Ti	0.10 - 0.7
Na	0.01 - 0.6
Ba	0.01 - 0.5
Sr	0.03 - 0.3
Mn	0.01 - 0.3

TABLA 2.3 OXIDOS PRESENTES EN LA CENIZA VOLANTE.

Nombre	Fórmula	Concentración (%)
Oxido de fierro	Fe_2O_3	63
Sílice	SiO_2	62
Alúmina	Al_2O_3	26
Dióxido de titanio	TiO_2	1.80
Dióxido de potasio	K_2O	1.28
Oxido de calcio	CaO	1.13
Oxido de magnesio	MgO	0.49
Pentóxido de fósforo	P_2O_5	0.40
Oxido de sodio	Na_2O	0.28

TABLA 2.4 COMPOSICION DE MUESTRAS DE CENIZA Y CARBON.

ELEMENTO	CONCENTRACION (ppm)	
	CARBON	CENIZA VOLANTE
Na	1500	6700
K	10000	15000
La	22.2	94
Ce	42	212
Hg	0.6	9
Te	-	-
Th	5.1	6.6
Cr	55	210
Hf	1.8	7
Sc	8.9	64
Zn	170	3100
Fe	11000	51000
Ta	-	-
Co	13.9	520
Eu	0.8	8.6
Sm	-	-
Au	0.04	0.2

Los estudios realizados por Fulekar en la India (1982 y 1983), revelan que los elementos contenidos en el carbón se concentran de 5 a 10 veces en las cenizas y, en algunos casos, llega a ser del orden de 300 veces, como el talio (Ta) y hasta de 5000 veces en el fierro (Fe), como se observa en la TABLA 2.4.

El análisis microscópico y químico de diversas muestras de cenizas en el estado de Illinois, E.U.A., indican que consisten de partículas esféricas compuestas de Si, Al y Fe, así como de cristales amorfos de aluminosilicatos, cuarzo (SiO_2), magnetita

(Fe_3O_4), detectados en todas las muestras y sólo en algunas se encontró mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) y pequeñas cantidades de óxido de calcio (CaO) y anhidrita (CaSO_4).

2.3.2 Elementos traza en cenizas.

El carbón de origen de las cenizas contiene un gran número de elementos traza presentes ya sean en minerales contenidos en el carbón o como compuestos organometálicos (compuestos de arsénico y selenio en particular) distribuidos a través del carbón. El Centro de Estudios Geológicos de Illinois (Gluscoter et al, 1977) realizó un estudio sobre elementos traza en carbón. De análisis estadísticos se concluyó que:

1. Los elementos que se encuentran en intervalos grandes en concentración y que presentan desviaciones estándar mayores que la media aritmética (por ejemplo As, Ba, Cd, I, Pb Sb y Zn) se encuentran incluidos en carbones que contienen minerales de sulfatos y sulfuros o en aquellos que se esperaría ser encontrados en ese tipo de asociaciones.
2. Muchos elementos se correlacionan positivamente en carbones, los más correlacionados son Zn: Cd ($r = 0.94$ para carbones de la cuenca de Illinois). Los elementos calcófilos (As, Co, Ni, Pb y Sb) todos están mutuamente correlacionados, con elementos litófilos (Si, Ti, Al y K).

Otras importantes correlaciones son Ca:Mn ($r = 0.65$) y Na:Cl ($r = 0.48$).

Los intervalos comunes de concentración para algunos elementos traza en cenizas de carbón se presentan en la TABLA 2.5 (Sharma, et al., 1989):

TABLA 2.5 ELEMENTOS TRAZA EN CENIZAS DE CARBON.

Elemento	Concentración (ppm)	Elemento	Concentración (ppm)
As	2.8 - 6300	Ce	22.0 - 300
Ni	10 - 4300	Pb	7.0 - 279
Zn	36 - 1333	Sb	1.6 - 202
Zr	50 - 1286	Se	0.2 - 134
Li	50 - 1064	Cd	0.7 - 130
Va	50 - 1000	La	12.0 - 99
Cu	14 - 1000	Ga	15.0 - 93
Cr	10 - 690	Co	7.0 - 49
B	48 - 618	Ag	0.04 - 5
F	100 - 612		

En la TABLA 2.6 se comparan las concentraciones de metales traza contenidos en ceniza de fondo con las encontradas en la ceniza volante (Gluscoter et al., 1977).

Se observa un enriquecimiento de elementos traza en la ceniza volante, solamente algunos de estos elementos que se encuentran originalmente presentes en el carbón (particularmente azufre y

mercurio) son casi completamente volatilizados y abandonan el quemador como especies en estado gaseoso por tanto no se atrapan corriente abajo en el equipo de colección de ceniza seca.

TABLA 2.6 ELEMENTOS TRAZA EN CENIZAS DE FONDO Y VOLANTES.

Elemento	Concentración (ppm)	
	Ceniza volante	Ceniza de fondo
Arsénico	1.2	1.0
Berilio	4.3	3.0
Cadmio	0.5	0.5
Cromo	20.0	15.0
Cobre	54.0	37.0
Mercurio	0.07	0.01
Manganeso	267.0	366.0
Plomo	70.0	27.0
Selenio	6.9	70.0
Vanadio	90.0	20.0
Zinc	63.0	24.0

Sin embargo estos elementos se pueden colectar en sistemas de barrido húmedo. Se ha propuesto que el enriquecimiento de elementos traza en las partículas de ceniza volante puede ocurrir por dos razones (Davidson et al., 1974, Klein et al., 1975):

1. La condensación de estos elementos ocurre ya sea por nucleación o por depositación en partículas previamente formadas. Debido a que los tiempos de residencia entre la volatilización y la condensación son relativamente bajos, cualquier nucleación producirá partículas relativamente

pequeñas.

2. La depositación de elementos ocurre en la superficie de las partículas y, por tanto, es dependiente del área superficial de la partícula. Dado que el rea es mayor para partículas más pequeñas entonces estas partículas presentan concentraciones mayores de elementos que tiendan a recondensarse.

En la TABLA 2.7 se resumen las características de las cenizas reportadas en estudio de C.F.E.

Comisión Federal de Electricidad a través de la Residencia de Estudios Carboníferos de Coahuila (Zavala-García, et al., 1984) con finalidad de cumplir con los requisitos de Ley sobre la disposición de desechos por plantas industriales en México, efectuó la evaluación de posibles contaminantes presentes en cenizas como resultado de su operación. Para ello, tomaron mensualmente, muestras de ceniza volante y de fondo, durante un periodo de 6 meses y realizaron determinaciones de los siguientes elementos traza en los lixiviados de las cenizas: As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se y Ag.

Los valores de elementos traza en los lixiviados estuvieron por debajo de los límites establecidos por SEDUE y ninguno de los valores encontrados por CFE sobrepasan los valores máximos permisibles.

TABLA 2.7 Elementos detectados en ceniza por CFE

Elemento	Observaciones
As	En dos muestras el contenido fue mayor en ceniza volante que en la ceniza de fondo, y en tres muestras de ambos tipos de ceniza, la concentración fue la misma. La concentración mínima registrada en las cenizas tuvo un valor de 0.001 ppm y un valor máximo de 0.036 ppm.
Ba	El contenido de Ba en la ceniza volante fue menor al detectado en ceniza de fondo. Durante los primeros meses de estudio se registró una concentración de 0.07 ppm incrementándose posteriormente hasta 5.0 ppm, después la concentración disminuyó a 0.4 ppm en los últimos meses de estudio.
Cd	La ceniza de fondo tuvo mayor contenido de Cd que la ceniza volante. Se registraron concentraciones al inicio del estudio de 0.05 ppm y después las concentraciones se incrementaron a valores cercanos a 0.5 ppm.
Cr	En ambos tipos de cenizas se detectaron concentraciones iguales de Cr, observando una tendencia a incrementarse en la ceniza de fondo, donde se registró una concentración máxima de 0.07 ppm manteniéndose después en 0.01 ppm.
Pb	Se presenta igual contenido de Pb en las cenizas de fondo y volante y las concentraciones fueron uniformes a lo largo del estudio, manteniéndose en 0.03 ppm.
Se	La concentración de Se fue igual en ambos tipos de cenizas, manteniéndose en un valor de 0.01 en casi todo el estudio. La mayor concentración detectada fue de 0.05 ppm en ceniza volante.
Ag	La concentración en ceniza volante y de fondo tiende a ser igual, manteniendo una concentración de <0.01 ppm. Durante la última etapa del estudio se registró un aumento hasta de 0.02 ppm en ambas cenizas.

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369

TABLA 2.8 VALORES DE METALES ENCONTRADOS EN LAS CENIZAS DE LA PLANTA CARBOELECTRICA DE RIO ESCONDIDO POR C.F.E.

Elemento	Intervalo de concentración en cenizas, (ppm).		Valor máximo* permisible (ppm)
	Volantes	Fondo	
As	0.003-0.036	0.001-0.036	5.0
Ba	0.037-2.0	0.05 -2.30	100.0
Cd	0.002-0.11	0.001-0.048	1.0
Cr	0.003-0.01	0.002-0.06	5.0
Pb	0.001-0.07	0.002-0.06	5.0
Se	<0.001-0.046	<0.001-0.007	1.0
Ag	<0.001-0.02	<0.001-0.01	5.0

* Nota: Valor máximo permisible en extracto, según la Norma Técnica Ecológica NTE-CRP-001/88 de SEDUE, publicada en Diario Oficial, lunes 6 de junio de 1988, México, D.F.

2.4. Impacto en la salud por los contaminantes encontrados en las cenizas

Este punto ha sido incluido en la revisión bibliográfica, debido a la importancia por conocer los efectos que tendría en la salud la lixiviación de contaminantes contenidos en las cenizas. Debido a que se ha encontrado que el potencial contaminante en las cenizas (45 ppm) es el arsénico (Cruickshank et al., 1990), y a que en México se han presentado problemas de contaminación en agua por este metal se hace énfasis especial en los impactos a la salud por As.

2.4.1 Estudios realizados fuera del país.

En Estados Unidos (Van Hook, R.I., 1979; Comar and Nelson, 1975; Hamilton and Morria, 1974) y en la India (Sharma et al., 1989) se han realizado estudios sobre impacto en la salud (incidencia en casos de cáncer y toxicidad) por contaminantes traza derivados del proceso de combustión de carbón. Los elementos de mayor toxicidad al hombre son cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) cuyos niveles netos en cenizas son, en general, mayores que los límites para la salud. Del arsénico III (As III), níquel (Ni carbonyl), cromo VI (Cr VI), se considera que son altamente cancerígenos, al hombre. Se reporta también que ciertos compuestos del plomo (Pb) y del mercurio (Hg) son potencialmente mutagénicos y las propiedades cancerígenas del berilio (Be) y del selenio (Se) solo se demuestran en dosis elevadas. La acción combinada de 2 compuestos diferentes puede ser mayor o menor que la suma de los efectos independientes de cada material. Sin embargo, la seguridad pública en lo que concierne a calidad del agua, salud y los efectos ecológicos de estos elementos tóxicos incluyen su relación con cáncer y mutagénesis. Muchas enfermedades son resultado de la exposición a estos metales y llegan a ser irreversibles aún cuando el elemento traza tóxico o cancerígeno se remueve del medio ambiente. Se considera que se debe dar especial atención a la caracterización de elementos traza como As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en lixiviados de sistemas de disposición de cenizas.

2.4.2 Estudios realizados en la República Mexicana

En México no se han detectado, hasta ahora, efectos en la salud debido a lixiviados de cenizas en la zona de influencia de la Planta Carboeléctrica Río Escondido. Sin embargo, como se ha encontrado que el As (45 ppm totales) es el contaminante potencial en las cenizas y que la concentración en dos de los pozos de abastecimiento al estanque de enfriamiento tienen concentraciones superiores a la norma de agua potable (0.13 y 0.15 mg As/L respectivamente), niveles que no se encontraron en el resto de los pozos de monitoreo de la central Río Escondido ni en las zonas cercanas, se recomienda efectuar monitoreos periódicos siguiendo el flujo del agua subterránea, los efectos en la salud por la exposición al arsénico en agua utilizada como potable, causados en la Comarca Lagunera.

2.5 Factores que afectan la lixiviación de elementos traza en ceniza.

Un lixiviado es generado por el flujo de líquidos de un residuo sólido en el sitio de disposición. Las características de un lixiviado es dependiente de varios factores: 1) factores físicos, y 2) factores químicos (Shuckrow, 1982).

2.5.1 Factores físicos.

2.5.1.1 Características del líquido

El líquido que actúa como solvente generalmente es aportado en los sitios de disposición por las precipitaciones pluviales. La cantidad de líquido será una variable determinante en la rapidez con la que el lixiviado es generado así como también en la composición del lixiviado. El movimiento del líquido puede estar influenciado por varios factores como son: la densidad, viscosidad y miscibilidad del líquido. El líquido se puede encontrar en más de un estado físico, por ejemplo, agua-aceite y varios solventes con varias fases que se mueven a través de el medio sólido a diferentes rapidezces.

2.5.1.2 Características del desecho sólido.

En sitios de disposición excavados en suelo, los materiales de desecho sólido normalmente son comprimidos una cierta fracción y, por tanto son introducidos dentro del suelo a través del cual el líquido circula. En consecuencia se considera que no solamente el suelo compone el medio sólido. Además, puede considerarse que el suelo y desecho son homogéneos. La mezcla de estos dos materiales (suelo-desecho) da como resultado que la porosidad y tamaño de partícula resultantes sean variables. Esto tiene una gran

gran influencia en la velocidad y tiempo en los que el sólido está en contacto con el líquido.

Inicialmente cuando el líquido percola a través del sitio de disposición, éste es absorbido por el sólido. Cuando la capacidad de absorción (capacidad de retención de humedad) es alcanzada, por ejemplo, cuando el material se satura, entonces la calidad del lixiviado está en función de la superficie exterior de contacto del sólido con el líquido.

La principal transformación física que se presenta en el proceso de lixiviación es la obturación de los poros del material sólido y la resultante influencia en los procesos químicos y en la rapidez de flujo del lixiviado. Si los desechos contienen cantidades significantes de sólidos suspendidos, entonces el material actuará como un medio filtrante, y los flujos de rapidez de percolación disminuirán hasta que los poros del medio sólido se tapen.

2.5.2 Factores químicos

2.5.2.1 Solubilidad de elementos traza en cenizas.

La solubilidad es uno de los factores más importantes que influyen en la calidad del lixiviado. La solubilidad es una función de la composición química de la fase líquida, área superficial de

contacto entre la fase líquida y el medio sólido, tiempo de contacto, pH, temperatura y composición química del material sólido. La composición química del desecho determina las rapidezces de disolución y reacción. Por ejemplo, si la fase líquida se acerca al valor del producto de solubilidad para ciertos compuestos, entonces las rapidezces de transferencia del medio sólido al líquido serán lentas, en cambio si la fase líquida está diluida, la solubilización será más rápida, si se excede en el valor del producto de solubilidad entonces se puede presentar la precipitación química.

No es sorprendente que especies inorgánicas derivadas de elementos como: Ca, Na, Mg, K, Fe, S y C se encuentren relativamente en mayor cantidad en sistemas agua-ceniza volante (Shanon and Fine, 1974; Elseewii et al.; 1980a; Matusiewicz and Natusch, 1980; Dudas, 1981; Mattigod, 1983), debido a sus altas concentraciones en ceniza. Las solubilidades de elementos menos abundantes, tales como As, B, Mo, P y Se han sido comparadas (Churey et al; 1979) en sistemas acuosos de muchas cenizas en Estados Unidos de América. El boro se encontró en una mayor concentración que los otros cuatro elementos.

En la TABLA 2.9 se comparan las cantidades totales en ceniza y las solubles de As, B, Mo, P y Se de una muestra de ceniza de una planta carboeléctrica de Nueva York (Churey et al., 1979):

TABLA 2.9 CONCENTRACIONES TOTALES EN CENIZA Y LIXIVIADOS DE ELEMENTOS TRAZA.

Elemento	Concentración total en ceniza (ppm)	Concentración en solución ($\mu\text{g/ml}$) [*]
As	139	0.00
B	10	0.16
Mo	12	0.01
P	-	0.07
Se	17	0.01

*Se mezcló 1 g de ceniza con 200 ml de agua destilada con 2 horas de agitación.

Aunque la concentración de boro en ceniza es la menor de los cinco elementos, su concentración es la mayor en lixiviados. Existen concentraciones de boro reportadas de hasta 1,900 ppm de las cuales un 64% se solubiliza en agua cuando se aplica, un periodo de extracción de 24 horas (Cox et al., 1978; James et al., 1982). El boro puede ser fitotóxico, aunque es también necesario en el crecimiento de las plantas.

La lixiviación de Al, As, B, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn contenidos en una ceniza volante y en un suelo de Inglaterra, utilizando diferentes técnicas de extracción indicaron que Al, As, B y Cu fueron liberados en cantidades significativamente mayores en la ceniza que en el suelo y que si el pH se incrementaba de 4.6 a 9.3, las concentraciones de B, Al y Cu disminuían en tanto que la concentración de As aumentaba (Collier and Greenwood, 1977a).

En resumen, los estudios de solubilización indicaron que los elementos que constituyen los nutrientes esenciales y también los no esenciales para las plantas pueden estar disponibles en las cenizas.

El tamaño de las partículas tiene una influencia directa en el fenómeno de lixiviación. Las partículas más pequeñas presentan mayor área superficial, por tanto, se incrementa el contacto y en consecuencia la lixiviación de compuestos. La degradación física debida a los procesos de erosión e interperismo, provoca un rompimiento del sólido en pedazos más pequeños, lo que incrementa el área superficial. En general la solubilización es proporcional al área de contacto.

La porosidad, definida como el volumen de espacios vacíos en la matriz de un sólido dividida entre el volumen total de la muestra, influye en la rapidez de flujo de líquido a través del sólido, así como el tiempo de contacto entre la fase sólida y líquida. En tanto que el tiempo de contacto se incrementa (menor porosidad) la solubilización se incrementa al máximo de concentración de constituyentes en el líquido. Así, tiempos de contacto más largos permiten unas mejores y mayores reacciones químicas entre el sólido y el líquido, hasta que se alcance eventualmente la concentración de equilibrio.

El pH es considerado una variable significativa que afecta la composición del lixiviado debido a su efecto en la solubilidad y a las reacciones químicas que ocurren en el sitio de disposición. En general, el pH afecta a la solubilidad en dos formas principalmente:

1. alteración del equilibrio simple de solución, y
2. participación directa en reacciones redox.

El pH generalmente es función del tipo de desecho. Desechos peligrosos pueden contribuir a cambios en el pH debido a sus propias características específicas o por disolución de otros materiales de desecho en el agua de lixiviación. Los cambios en el pH pueden influir en la solubilidad de materiales de desecho, por ejemplo, los metales pesados son más móviles en soluciones acidificadas (Santhanam et al., 1979). Normalmente el producto de solubilidad para metales es muy pequeño en soluciones poco básicas (intervalo de 7.1-8 de pH).

El pH del agua en contacto con la ceniza, puede variar de ácido a alcalino dependiendo de las características de la ceniza, calidad y cantidad del agua utilizada. Debido a que las concentraciones de los metales traza son considerablemente mayores en cenizas volante (8-51000 ppm) que en carbón (0.8-11000) (Page et al., 1989) estas cantidades influirán en el pH de soluciones acuosas de cenizas.

Algunas variaciones en el pH de soluciones acuosas de cenizas son debidas al tipo de fuente de abastecimiento de agua y periodicidad de lluvias., es por tanto, necesario analizar el pH de estas soluciones en los sitios de disposición y realizar los ajustes necesarios para asegurar la mínima lixiviación de metales tóxicos. Las condiciones ácidas promueven la lixiviación de iones metálicos, e incrementan marcadamente el potencial para que se presenten en sistemas de lixiviados.

Los cambios en la temperatura en los sitios de disposición pueden ocurrir debido a la temperatura de las cargas nuevas de material de desecho adicionado, redistribución del calor por introducción de agua nueva y adem s por calor generado en la descomposición del material (actividad biológica o físico-química). Todo depósito de ceniza requiere un periodo largo de tiempo para alcanzar una temperatura uniforme en cualquier parte del depósito. La temperatura tiene efecto tanto en la constante de equilibrio y en la cinética de una reacción dada. Liem et al.,(1983) estudiaron el efecto de la temperatura en la lixiviación de metales en ceniza, tomaron dos muestras de ceniza volante (Liem et al., 1983) analizando la lixiviación a 0°C y 20°C. El experimento se llevó a cabo lixiviando 125 g de ceniza volante con 500 ml de una solución de H_2SO_4 0.05 mM durante 6 horas de agitación a 0°C y 20°C. Los resultados mostraron que el molibdeno, entre otros, es extraído mejor cuando se incrementaba la temperatura, mientras que la

extracción de zinc no se veía afectaba por la temperatura. Cuando la temperatura de lixiviación fue incrementada de 0°C a 20°C la concentración de molibdeno soluble se incrementó en 35% para el caso de una de las dos muestras de ceniza y en 92% para la otra.

2.5.2.2 Transformaciones químicas.

Las transformaciones químicas que se presentan en los sitios de disposición de desechos son: adsorción, precipitación, oxidación y reducción. El potencial redox puede influir las reacciones químicas y biológicas. En los sitios de disposición la concentración de oxígeno disuelto disminuye con la profundidad, por tanto, las especies químicas serán oxidadas en las zonas superiores de estos sitios, por tanto, las condiciones reductoras se encontrarán en las zonas más bajas (Santhanam et al., 1979).

La especiación de algunos elementos en extractos de ceniza es relevante debido a que ciertas formas pueden ser más tóxicas, más móviles, o más disponibles biológicamente que otras. Dos investigaciones que analizaron arsénico en ceniza (Silberman and Harris, 1984a, Turneer, 1981) mostraron que un gran porcentaje del total de arsénico en extractos de cenizas se encuentra presente en el relativamente no tóxico estado de oxidación As (V). Las especies tóxicas de As(III) se encontraron generalmente en concentraciones muy bajas, las cuales además permanecieron

constantes sobre un intervalo grande de pH. La única excepción donde la concentración de As(III) se encontro en niveles que excedieron los límites de la Environmental Protection Agency (0.05 ppm) fue la de una muestra tomada de unos sedimentos de un sitio o "laguna" de disposición de cenizas de una planta en el oeste de E.U.A.. Este caso pudo haber ocurrido debido a que se tenían condiciones anaeróbicas en el sitio lo cual pudo haber causado la conversión de As(V) a As(III).

2.6 Métodos experimentales para estudiar el comportamiento de lixiviación de elementos traza en ceniza a largo plazo.

Para tener un mejor entendimiento de los impactos ambientales involucrados en la disposición de ceniza volante, muchos investigadores han examinado las características de solubilidad de varias especies químicas asociadas con la ceniza volante. Los resultados de estas investigaciones están muy asociados con factores específicos del método de extracción como: naturaleza del extractante, relación ceniza:solvente, pH, número de extracciones y duración del tiempo de extracción (Elseewii et al., 1980a; Halligan and Pagenkopf, 1980; Elseewii and Page, 1982, 1984; Harris and Silberman, 1983; Eisenberg et al., 1986). Pero estos estudios tienen una aplicación más cualitativa que cuantitativa.

Existen diferentes métodos para estudiar el comportamiento de

lixiviación de metales contenidos en cenizas. Uno de estos métodos consiste en utilizar un agente lixivante moderadamente ácido para causar una solubilización acelerada de la ceniza en un periodo corto de tiempo. Cuando una ceniza volante de lignita fue tratada utilizando una solución de HCl 0.1 N durante 3 horas, el Cd fue removido casi completamente durante los primeros 4-5 minutos, y Mn lixivió gradualmente en un tiempo mayor de 3 horas (Aushn and Newland, 1985). Generalmente los elementos concentrados en la superficie de la partícula de ceniza tales como Cd, se espera que puedan ser removidos más rápidamente que los elementos asociados a la matriz de la partícula como Mn. Este método de lixiviación ayuda a predecir las rapidezces relativas de liberación para diferentes elementos, pero no proporciona ninguna información acerca de los tiempos requeridos para lixiviar completamente un elemento.

Un segundo método para estudiar el fenómeno de lixiviación a largo plazo es construir columnas de soluciones acuosas de cenizas para analizar el comportamiento del lixivado en un periodo largo de tiempo. Cuando unas columnas de cenizas fueron lixivadas continuamente con agua destilada, las concentraciones de Na, K y el pH disminuyeron constantemente, mientras que las de Ca, hidróxidos, carbonatos y sulfatos lo hicieron en forma drástica (Dudas, 1981). Las investigaciones iniciales que aparecen en la literatura están basadas en pruebas con columnas en lugar de

pruebas batch. Sin embargo, en 1973 las pruebas batch fueron adoptadas por el gobierno de Japón y por la Environmental Protection Agency (EPA) de EUA (Reuss, 1983).

Un tercer método involucra modelos de simulación. Los resultados de extensos experimentos con cenizas de varias plantas carboeléctricas en Escandinavia fueron utilizados para construir un modelo matemático que ayudara a determinar los tiempos de lixiviación de varios elementos traza de un depósito de ceniza hipotético (Liem et al., 1983). Asumiendo un valor de precipitación pluvial de 60 cm por año y una profundidad del depósito de 10 m, este modelo predice que después de 100 años, más del 90% del As, Cd, Cr, Mo, Ni, Se y Zn permanecerían en el depósito. Otro modelo de simulación se utilizó para predecir el tiempo requerido para lixiviar el boro total desde una altura de 30 cm de un depósito de ceniza (Burns and Collier, 1980). Utilizando datos previamente investigados de una ceniza de Inglaterra y además los valores típicos de precipitación pluvial de climas en el Reino Unido, el modelo predice que 5-15 años son necesarios para alcanzar niveles de boro aceptables para el crecimiento de la mayoría de las plantas. Debido a que esta información está asociada con las características específicas de cenizas, no puede ser generalizada a todas las cenizas producidas en el mundo.

2.6.1 Diseño de experimentos de extracción de elementos contenidos en cenizas.

En los Países Bajos (Marquenie et al, 1988) la atención se enfoca a los efectos ambientales de largo plazo, en particular a la cantidad de metales pesados que se concentran en los sitios de disposición de las cenizas y a técnicas de medición y de control de la contaminación.

Un método estándar deberá proporcionar una evaluación rápida de los metales que serán extraídos de la ceniza con una indicación rápida de la cantidad de metales que será liberada por unidad de peso de ceniza. Para alcanzar este objetivo, la ceniza necesita ser tratada en condiciones específicas y similares de lixiviación a las esperadas en el sitio de disposición (Reuss, 1983). Los resultados obtenidos en estas pruebas pueden ser usados con un conocimiento global de las características hidrogeológicas del sitio de disposición, para desarrollar el diseño del sitio con características aceptables de seguridad ambiental.

Antes de empezar una prueba de extracción de ceniza, se deben considerar los siguientes aspectos: preparación de la muestra, relación ceniza-extractante, naturaleza química del extractante,, temperatura de trabajo, método de agitación, tiempo de agitación, separación de los sólidos de las solución extractante y método de

análisis de metales en el lixiviado (Reuss, 1983).

- Preparación de la muestra: Normalmente, las muestras de cenizas no necesitan preparación. Un análisis de la distribución del tamaño de partícula de la muestra será muy valiosa, debido a que la liberación de metales está asociada con este parámetro.

- Relación ceniza-extractante: La relación ceniza extractante es muy importante cuando se analizan los resultados de una prueba de lixiviación. Una relación muy pequeña requiere cantidades pequeñas de ceniza y generalmente produce concentraciones bajas de metal lixiviado. Una relación muy grande de sólido a líquido significa concentraciones mayores en el lixiviado, pero también que una menor fracción de metales será liberada.

- Naturaleza química del extractante: Es generalmente aceptado que un extractante ácido dará una concentración muy grande de metales en el lixiviado que, por ejemplo, agua destilada o extractantes con un pH mayor de 7. Sin embargo, una investigación realizada por Webster et al., (1980) indica que el As y el Se se correlacionan con el pH, valores muy altos o muy pequeños de pH generalmente correspondían a concentraciones muy grandes de estos metales en los lixiviados de cenizas. Los extractantes alcalinos o soluciones reguladoras presentan un problema especial debido a que si se adiciona una pequeña cantidad de ácido, ésta reaccionará con estas

soluciones en un periodo corto de tiempo. Los extractantes más comunmente utilizados son el agua destilada o agua destilada ajustada a un pH de 4-5 con una pequeña cantidad de un ácido o de una solución reguladora.

- Temperatura de trabajo: Se ha realizado solamente unas cuantas investigaciones acerca del efecto de la temperatura en la liberación de metales contenidos en ceniza. Es importante, por tanto, determinar el efecto de este parámetro para cada tipo de ceniza en específico.

- Método de agitación: El método de agitación puede ser un parámetro muy importante en una prueba de extracción. La agitación debe ser lo suficientemente efectiva como para asegurar un bune contacto entre las partículas del extractante y las del sólido. Por otra parte, la agitación empleada no debe causar abrasión de las particulas. Parece ser que una rotación suave es el mejor método de agitación.

- Tiempo de agitación: Sack et al (1981) estudiaron los tiempos de agitación y encontraron en el intervalo de tiempo 1-48 horas se alcanza el equilibrio de todos los parámetros que intervienen en la lixiviación. El tiempo de agitación elegido dependerá de la capacidad y costos de laboratorio.

- Método de separación sólido-solución extractante: La técnica más comunmente utilizada es la filtración de las mezclas ceniza-extractante a través de papel filtro de 0.45 μ , pero también es aceptada la separación por centrifugación.

- Método de análisis de metales en el lixiviado: El método más utilizado para la determinación de metales por separado es la Espectrofotometría por Absorción Atómica (AAS) en horno de grafito, pero la elección del método utilizado depende de la precisión requerida, presupuesto, disponibilidad de equipo, etc.

2.7 Métodos analíticos para la determinación de arsénico.

Como se presentó en el subcapítulo 2.6.1 la elección del método analítico para la cuantificación de metales es importante para la determinación correcta de la cantidad lixiviable de ceniza. En este capítulo se hace un resumen de los principales métodos empleados para cuantificación del metal potencialmente más peligroso contenido en las cenizas de desecho de la carboeléctrica Rio Escondido, con el fin de tener un marco de referencia para elegir el método más conveniente de análisis de ceniza y lixiviados del presente estudio.

2.7.1 Métodos para la determinación de arsénico por absorción atómica.

Los métodos analíticos para la determinación de arsénico por ESpectrofotometria de Absorción Atómica se dividen básicamente en tres grupos:

- Métodos analíticos con flama.
- Métodos analíticos sin flama.
- Métodos analíticos de extracción con solventes.

A) Métodos analíticos con flama.

1.a Determinación de arsénico en agua por generación de hidruros. El arsénico es reducido y convertido a su hidruros con NaBH_4 en una muestra acidificada.

Los hidruros son transferidos usando un colector N en el depósito de atomización en la A.A. y con un mechero H flama. La solución contiene una concentración de arsénico mayor de $3.0 \mu\text{g}$ por litro de arsénico y selenio para poder ser analizada.

Los compuestos orgánicos se descomponen por digestión ácida y se detectan los compuestos inorgánicos. Se minimizan las interferencias y los hidruros volátiles se eliminan de la solución. La sensibilidad es $0.0056 \mu\text{g}$ de arsénico y $0.0081 \mu\text{g}$ de selenio. La desviación relativa estándar fue de 3.6 y 5.1% respectivamente.

2.a Análisis de trazas de arsénico por colorimetría, polarografía y E.A.A. Se describe un método para la detección de concentraciones totales de arsénico en muestras de agua y en plantas con sistemas de generación eléctrica, después de un digestión y extracción con solventes. La medida del pico de arsénico en la curva es comparado con una curva estándar.

El intervalo efectivo de concentración para este método es de 2-50 μg de As por litro. La precisión del método de polarigrafía es comparado con el de absorción atómica y el colorimétrico.

B) Métodos analíticos sin flama.

1.b Evaluación del uso de un atomizador de grafito caliente en la determinación por rutina de trazas de metales en agua. La detección de trazas de metales en agua natural por la comparación directa con solución estándar usando un atomizador de grafito caliente no es práctica, excepto para cobre y manganeso.

Si primero se hace una quelación-extracción, el método es bueno para el calcio, plomo y cromo. La sensibilidad para arsénico, erbio, euterio, galio, mercurio, selenio y antimonio es también baja en determinaciones por rutina.

2.b Detección de trazas de metales por E.A.A. con horno de grafito. Dos propiedades fisicoquímicas ocurren en especies naturales en agua de lago y fueron de utilidad en la apreciación de metales.

Las especies son distribuidas a lo largo de un rango continuo de pequeños iones hidratados del complejo ion-metal ácido húmico.

La segunda propiedad de interés es la dependencia del pH del ion-libre, enlace-ion. Las dos propiedades fueron combinadas a un pH y se usó un horno de grafito para determinar la concentración del ion metálico.

Una comparación de procedimientos selectivos de especies con los procedimientos de separación de tamaño indicaron que las separaciones son aplicables a más metales, menos a aquellos que sufren pérdida en la absorción.

3.b Determinación elemental de As, Cr, Pb y Se en los límites de regulación de agua potable por E.A.A. sin flama. Se utilizan lámparas de electrodos de descarga (EDL) en E.A.A. para detectar cantidades pequeñas (trazas) de elementos, absorbiendo luz ultravioleta.

Para el sistema de lámparas de electrodos de descarga se puede

analizar muestras en concentraciones de ppb. La aplicación del EDL en la detección de As, Se y Pb con un atomizador de horno de grafito fue probada. La detección de Cr y Cd fue investigada usando una lámpara de cátodo hueco.

Las desviaciones estándar para los valores límite de concentración son: +/- 2.45 para arsénico, +/- 3.77 para plomo, +/- 2.11 para cadmio y +/- 1.51% para selenio.

C) Métodos analíticos de extracción con solventes.

1.c Determinación indirecta por A.A. de niveles en ppb de arsénico por combustión de metil-isobutil-cetona y extracción del ácido molibdoarsénico. Un método indirecto de absorción para arsénico es desarrollado. El As (III) se oxida a As (V) con iodo., en donde se forma el ácido molibdoarsénico y se extrae con metil-isobutil cetona y HCl 0.2-16 M. El exceso de molibdato es sacado con una fase orgánica y el molibdeno en el hetero poliácido es detectado por A.A. a 313 nm, con interferencias de fosfatos y silicatos.

2.7.2 Métodos analíticos por colorimetría.

a) Prueba Reinsch.

En la prueba Reinsch los materiales son calentados con HCl y un

filamento de cobre representa un método rápido para la detección de trazas de arsénico. La sensibilidad de esta prueba fue incrementada por Griffiths (1941) quien comparó la coloración producida con cantidades conocidas de arsénico con piezas similares de filamentos de cobre.

b) Método del dietilditiocarbamato de plata.

El método del dietilditiocarbamato de plata se recomienda cuando se necesita mayor precisión y exactitud (Hoffman and Gordon, 1963). Aunque la concentración mínima detectable con el método del bromuro mercuríco es de 0.001 mg de arsénico, este método debe limitarse a determinaciones cualitativas o semicuantitativas (<5 mg). El éxito de la aplicación de cada método, depende muy a menudo de una considerable práctica.

En este método el arsénico inorgánico se reduce a arsina, AsH_3 por la acción del zinc en solución ácida en un generador Gutzeit. La arsina luego se pasa a través de un depurador que contenga lana de vidrio impregnada con solución de acetato de plomo y en un tubo absorbente que contenga dietilditiocarbamato de plata disuelto en piridina. En el absorbente, el arsénico reacciona con la sal de plata, formando un complejo rojo soluble que es adecuado para medirlo fotométricamente a 535 μm . Aunque ciertos metales como: Ag, Co, Cu, Hg, Mo, Ni y Pt interfieren en la generación de

arsina, las concentraciones de estos metales normalmente presentes en lixiviados de cenizas no constituyen una interferencia significativa en el método. Las sales de antimonio en la muestra forman estibina, que puede interferir con el desarrollo del color al producir una coloración rojiza con máxima absorbancia a $510 \mu\text{m}$. La concentración mínima detectable es $1 \mu\text{g}$ de As.

c) Método del bromuro mercuríco.

Después de concentrar la muestra, el arsénico se libera en forma de arsina (AsH_3), por la acción del zinc en solución ácida en un generador Gutzeit. La arsina pasa a través de una columna que contiene en su interior un pedazo de algodón humedecido con la solución de acetato de sodio. La arsina generada produce un color café amarillo en tiras de papel previamente impregnadas con bromuro mercuríco. La longitud de la mancha está en razón directa a la concentración de arsénico.

El antimonio interfiere dando una mancha similar, si se encuentra en concentraciones mayores de 0.10 mg . Se ha encontrado que se tiene en este método una desviación típica normal del 75% y un error relativo del 60%.

d) Método del azul de molibdeno.

Eastoe y Eastoe (1953) reemplazaron el método del bromuro mercúrico por una modificación del método del azul de molibdeno de Rodden, el cual mide espectrofotométricamente la coloración producida. El As es separado por destilación en forma de su tricloruro en ácido nítrico. La solución ácida es evaporada a sequedad y el residuo se disuelve en una solución de molibdato de amonio que contiene sulfato de hidrazina. El color azul es formado por el calentamiento a 100°C durante 10 minutos, cuidando que el blanco sea lo más diluido posible y si es necesario tratar el recipiente con la solución para quitar As (calentando ácido clorhídrico que contenga cloruro de sodio y sulfato de hidrazina).

2.8 Teoría Superficie-Respuesta

Uno de los objetivos más importantes de muchas investigaciones de ingeniería es encontrar una ecuación (modelo matemático) que relacione una variable dependiente con una o más variables independientes para poder predecir su comportamiento. Existen diferentes métodos matemáticos para el desarrollo de modelos, en el presente estudio, el modelo de solubilización de arsénico se elaboró utilizando el método estadístico de superficie-respuesta.

2.8.1 Teoría de los diseños experimentales para la obtención de superficies respuesta.

a) Diseños de primer orden.

Los diseños de primer orden se emplean para representar un fenómeno que puede ser descrito mediante una ecuación lineal en la cual las variables (x_i) representan los diferentes factores que intervienen para que éste se produzca (Box et al., 1980).

Así, en una región limitada formada por el espacio de K factores se puede aproximar una superficie respuesta mediante un plano cuya ecuación es de la forma:

$$y_u = b_0 + b_1 x_{1u} + b_2 x_{2u} + b_3 x_{3u} + \dots + b_k x_{ku} + e_u \quad (2.1)$$

Para este caso existe sólo una clase de diseños que minimizan la varianza de los valores estimados de b . Estos, son los diseños ortogonales factoriales de dos niveles que son sencillos y comprenden un número determinado de experimentos que puede ser aumentado para obtener una relación de segundo orden. En general, los diseños ortogonales permiten ciertos grados de libertad para calcular la falta de ajuste y con ello, determinar si el modelo lineal es adecuado para representar al fenómeno. El número de ensayos que se utilizan para obtener un modelo lineal se presentan en la TABLA 2.10.

La suma del cuadrado de las desviaciones de la ecuación lineal ajustada esto es $\Sigma(y_u - \bar{y}_u)^2$, contiene dos fuentes de variación: una proveniente del error experimental y otra de la no representatividad del fenómeno mediante el modelo seleccionado (superficie de respuesta).

Si la raíz cuadrada del segundo concepto es mucho mayor que la del primero, el modelo está mal seleccionado. El método para estimar la variancia del error experimental consiste en realizar ensayos para una combinación tal en que los factores adquieren el valor medio entre el máximo y mínimo. A esta condición se le denomina comúnmente el centro del experimento o punto central.

TABLA 2.10 ENSAYOS PARA OBTENER UN MODELO LINEAL

Ensayo	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

donde:

x_i : variables independientes o factores.

-1 : valor mínimo estandarizado de la variable i .

+1 : valor máximo estandarizado de la variable i .

0 : valor central o medio estandarizado de la variable i .

Para experimentos con factores de dos niveles, se acostumbra representar el valor máximo por +1, el mínimo por -1 y el centro por 0. En los diseños 2-factorial completos o fraccionarios el valor de b_i de la ecuación 2.1 está dado por

$$b_i = \frac{\sum_u y_u x_{iu}}{\sum_u x_{iu}^2} \quad (2.2)$$

y la variancia de b'_i

$$\text{var } \{b'_i\} = \frac{\sigma^2}{\sum_u x_{iu}^2} \quad (2.3)$$

donde,

σ^2 : es la variancia del error.

Cuando el punto central se repite n veces, σ^2 se estima a partir de la suma de los cuadrados de las desviaciones de las n respuestas con respecto a su media para $n-1$ grados de libertad. Las repeticiones centrales no cambian el valor de los coeficientes b'_1, b'_2, \dots, b'_k . pero hacen que b'_0 sea el promedio global de todas las respuestas.

Por otra parte, el valor de la suma de los cuadrados de b'_i se calculará mediante:

$$b'_i (\sum_u y_u x_{iu}) = \frac{(\sum_u y_u x_{iu})^2}{\sum_u x_{iu}^2} \quad (2.4)$$

y la suma de los cuadrados de las desviaciones de la curva ajustada a partir de:

$$\sum_u (y_u - \bar{y}_u)^2 = \sum_u y_u^2 - \sum_{i=0}^k b'_i (\sum_u y_u x_{iu}) \quad (2.5)$$

El coeficiente b_i ($1 \leq i \leq k$) de la ec. 2.1 mide la pendiente del

plano en la dirección x_1 , es decir, el incremento del valor de y por unidad de cambio de x_1 . Puesto que se usa niveles estandarizados y x_1 varía de -1 a $+1$, b_1 representa la mitad del cambio promedio de y cuando el factor x_1 pasa de su valor mínimo al máximo. Esto significa que los coeficientes b_1, b_2, \dots, b_k son la mitad del efecto principal de los factores x_1, x_2, \dots, x_k . Si se ajustara un modelo más complejo que incluyera los productos cruzados, los coeficientes calculados para estos términos serían la mitad de los efectos de las interacciones entre dos y K factores. Los grados de libertad de la serie 2^k -factorial (completa o fraccionaria) usados para determinar la falta de ajuste del modelo representado por la ec. 2.1 representan la contribución debida a las interacciones. Cuando se repiten los ensayos en el punto central existe un grado de libertad adicional para determinar la falta de ajuste. La suma de los cuadrados para este caso es:

$$\frac{n_0 n_1}{n_0 + n_1} (y_0 - y_1)^2 \quad (2.6)$$

donde,

n_1 : número de puntos no centrales

n_0 : número de puntos centrales

y_0 : promedio de las respuestas en el centro

y_1 : promedio de las respuestas para los otros experimentos

Otra forma para calcular valor de los coeficientes individuales que integran un modelo es realizando la siguiente metodología: suponga que un diseño experimental es seleccionado para estudiar la superficie de respuesta. El u-ésimo punto experimental de tal diseño es denotado por el vector (1 X k) con componentes

$$(x_{1u}, x_{2u}, \dots, x_{ku}) \quad (2.7)$$

El conjunto de estos vectores forma la matriz de diseño siguiente:

$$D = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

N debe ser superior o igual a L (número de coeficientes en el modelo que va a ser ajustado). La matriz D se aumenta añadiendo a al izquierda una columna donde el valor de las x es unitario (para el cálculo de b₀). La matriz resultante es:

$$X = \begin{bmatrix} 1x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

También se construye un vector de respuestas observadas y otro de coeficientes:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Además un vector E representa la columna de errores:

$$E = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Entonces el modelo toma la forma de la siguiente matriz:

$$Y = XB + E \quad (2.12)$$

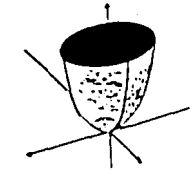
b) Diseños de segundo orden

La condición de variancia mínima en los coeficientes individuales estimados, sin embargo, no conduce solamente a diseños de primer orden, sino también de orden mayor. Cuando se diseñan experimentos, se trata de que los resultados experimentales respondan o concuerden con superficies respuestas propuestas, la aproximación de la estimación de la respuesta es usualmente de más interés que la aproximación de la estimación de los coeficientes

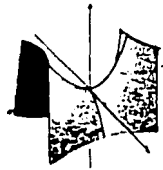
individuales b_i . Es por tanto razonable considerar la variancia de la respuesta estimada, $\text{Var} [\hat{Y}_u]$ en cualquier punto de la superficie propuesta. Esta variancia es una función de las coordenadas $x_{1,u}$ del punto, e indica una aproximación conjunta de los coeficientes b_i . Un diseño que satisface este criterio originará una $\text{Var} [\hat{Y}_u]$ constante, cuando el diseño es rotado alrededor del centro $(0, 0, \dots, 0)$ y es conocido como un diseño rotable de segundo grado.

Un conjunto de puntos ubicados a distancias equidistantes de un círculo o una esfera, formarán los vértices de un polígono regular en un plano. Otras superficies generadas por ecuaciones de segundo orden son las siguientes (FIG. 2.2):

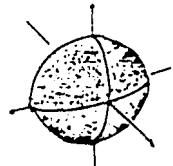
$(- - 0)$, con centro en el infinito	Parábolas elípticas
$(+ - 0)$, con centro en el infinito	Prábolos hiperbólicas
$(- - -)$,	Elipsoide
$(+ + -)$,	Hiperboloides de una capa
$(+ - -)$,	Hiperboloides de dos capas
$(- - 0)$,	Cilindros elípticos
$(- + 0)$,	Cilindros hiperbólicos
$(- 0 0)$, con centro en el infinito	Cilindros parabólicos
$(- 0 0)$,	Planos paralelos



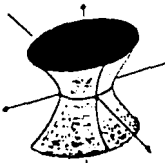
Parábolas elípticas



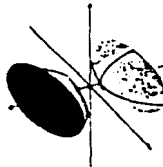
Parábolas hiperbólicas



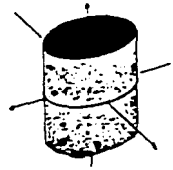
Elipsoide



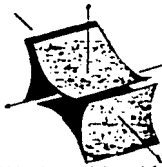
Hiperboloides de una capa



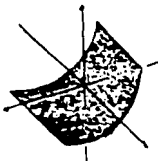
Hiperboloides de dos capas



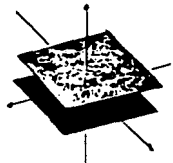
Cilindros elípticos



Cilindros hiperbólicos



Cilindro parabólico



Planos paralelos

FIG. 2.2 Superficies generadas por ecuaciones de segundo orden con tres variables.

2.8.2 Validez del modelo

La verificación de la validez de un modelo se lleva a cabo mediante el análisis de variancia con el estadístico F (F de Fisher). Si el valor calculado de F resulta menor al valor de $F_{\text{TEORICO } \alpha=0.05}$ el modelo se considera adecuado.

Cuando se verifica la validez de un polinomio para un conjunto de datos, normalmente se acostumbra iniciar el análisis verificando si la dependencia es lineal. Posteriormente, si el resultado no es bueno se procede a ajustar un polinomio de segundo grado y se analiza si se mejoró el ajuste al comparar la variancia residual obtenida con los resultados experimentales σ_1^2 con la variancia calculada después del ajuste no lineal σ_2^2 . Cada una de estas variancias es obtenida mediante la fórmula

$$\frac{\Sigma (y - \bar{y})^2}{\text{grados de libertad}} \quad (2.13)$$

donde \bar{y} representa el valor medio calculado a partir de los datos totales tanto experimentales como los del modelo propuesto para cada punto empleado en el ajuste. La decisión sobre si el modelo seleccionado es el adecuado se basa en el estadístico F:

$$F = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \quad (2.14)$$

cuyo valor buscado en tablas corresponde a la pareja $(n-1, m-1)$ grados de libertad, en donde n es el número de resultados calculados con el modelo y m los resultados experimentales.

3. CARACTERIZACION DE LA ZONA DE INFLUENCIA

En este capítulo se presenta una descripción general de la zona en la que se localiza la planta carboeléctrica Río Escondido, debido a que es importante ubicar de forma específica el área de influencia. También se resumen en este capítulo las características meteorológicas de esta zona, como son los datos de temperaturas y precipitaciones pluviales, entre otros, ya que son utilizados para definir los valores para los diferentes niveles de los factores considerados en el modelo de solubilización de arsénico (cap. 6).

3.1 Localización Geográfica

La cuenca carbonífera de Fuentes-Río Escondido se localiza geográficamente en la porción Noreste del estado de Coahuila, entre los 100°15' y 101°00' de longitud Oeste y los 28°15' y 29°00' de latitud Norte. La extensión de la cuenca es de 6000 km²; la ciudad de Piedras Negras, Coahuila está situada dentro de la cuenca en la parte norte de la misma (FIG 3.1).

La planta carboeléctrica Río Escondido está localizada en el municipio de Nava, Edo. de Coahuila en las coordenadas geográficas

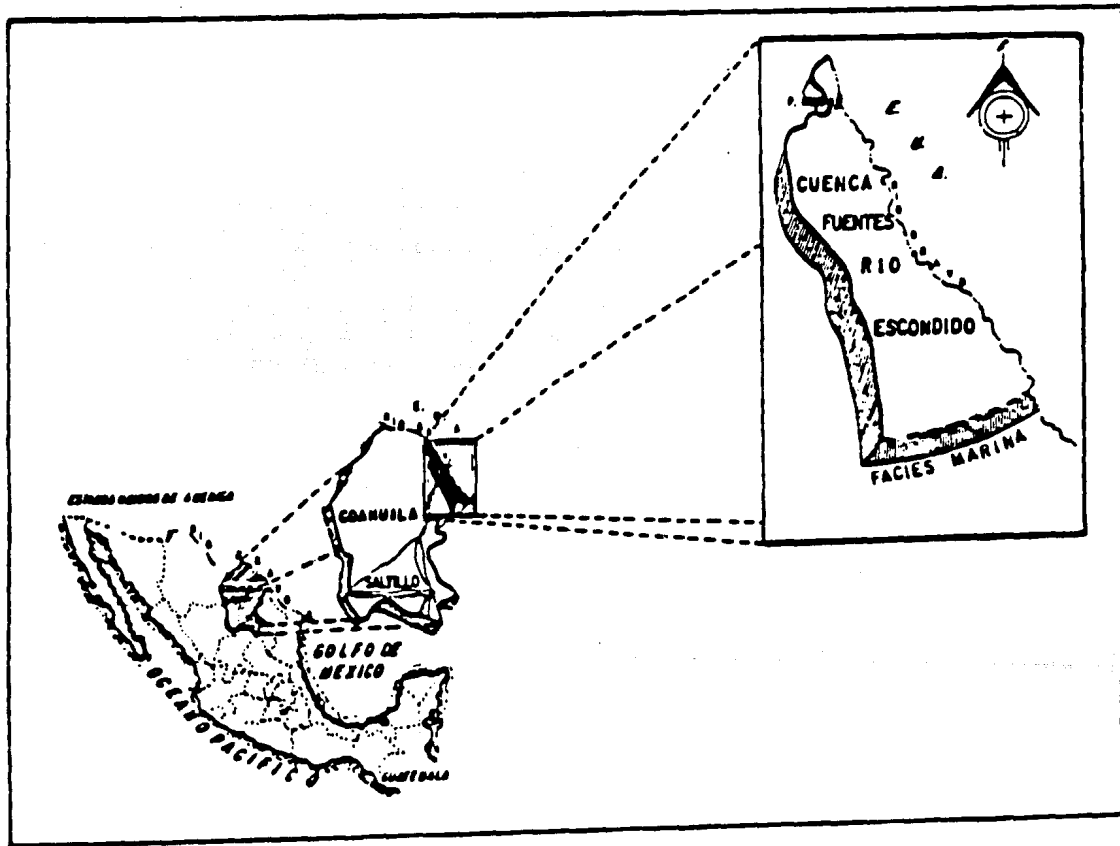


FIG. 3.1 Croquis de localización de la Cuenca Carbonífera Río Escondido.

100°41' Longitud Oeste y 28°24' Latitud Norte. Esta zona se encuentra enmarcada entre la Sierra Madre Occidental al oeste, la Sierra Madre Oriental al este, y limita al norte con los Estados Unidos a lo largo de la mayor parte del río Bravo. El principal río (Bravo) que recorre sus áridas llanuras se aprovecha principalmente para el riego, este río recibe numerosos afluentes, los más importantes son: el Conchos, el Salado y el San Juan; en el curso de éste río se localiza la presa de almacenamiento conocida como Presa de la Amistad.

3.2 Clima y Vegetación

El clima en la región es fundamentalmente árido y caluroso, con invierno húmedo y crudo, teniendo temperaturas extremas en verano de 45°C y en invierno de -8°C; dentro de la clasificación de Koeppen, queda incluido en un clima seco estepario con lluvias en invierno, con una precipitación media anual de 550 mm y temperatura media anual de 25.8°C.

Los datos meteorológicos se obtuvieron del boletín hidrométrico no. 56 de la Comisión Internacional de Límites y Aguas (CILA) correspondientes a la estación meteorológica "Piedras Negras", que es operada por el servicio meteorológico nacional. Esta información comprende el período de 1951 a 1986 y se resume en la TABLA 3.1.

3.2.1 Precipitación Pluvial

En los valores presentados en la TABLA 3.1, se observa que la precipitación tiene una distribución bimodal con dos periodos de precipitación máxima, el primero ocurre durante los meses de abril a junio y el segundo en los meses de agosto a octubre. La precipitación promedio anual es de 561 mm, registrándose la máxima precipitación mensual durante el mes de mayo, con 89 mm y la mínima en el mes de marzo, con 16 mm. La distribución de la precipitación anual se presenta en la FIG 3.2.

3.2.2 Evaporación y evaporación real

Los valores de evaporación registrados en el periodo son superiores a los valores de precipitación, por lo que hay, en consecuencia, una deficiencia de humedad durante todo el año, debido a que la evaporación anual promedio es de 2200 mm, como se observa en la TABLA 3.1. Por otro lado, Lozano (1987) estimó la evaporación media real en 506 mm al año, lo que significa una aportación a cuerpos de agua subterránea de 54 mm anuales en promedio y $3.5 \text{ m}^3/\text{s}$ por efecto de la infiltración de corrientes superficiales. En total, el factor de recarga estimado por Lozano (1987) es de $4 \text{ m}^3/\text{s}$.

TABLA 3.1 DATOS METEREOLÓGICOS

ESTACION PIEDRAS NEGRAS, COAH. Lat. 28 43 N , Lon. 100 31 W, Alt. 249 msnm
SE TABULAN DATOS PROMEDIOS MENSUALES DEL PERIODO 1951-1986

MES	PRECIPITACION mm	EVAPORACION mm	TEMPERATURA °C			DEFICIENCIA DE HUMEDA mm
			MAXIMA	MEDIA	MINIMA	
Enero	18	84	28	12	-2	-66
Febrero	22	112	38	14	0	-90
Marzo	16	173	35	18	6	-157
Abril	49	206	39	23	13	-157
Mayo	89	224	38	26	14	-135
Junio	66	260	37	29	19	-194
Julio	49	309	41	31	21	-260
Agosto	59	290	42	31	20	-231
Septiembre	79	210	37	27	20	-131
Octubre	72	154	36	21	9	-82
Noviembre	24	95	32	16	1	-71
Diciembre	18	83	24	13	-1	-65
	561	2200	42	18	-2	

Ref: S.R.E. Comisión Internacional de Límites y Aguas,
Boletines Hidrométricos No 40 al 56, Mexico

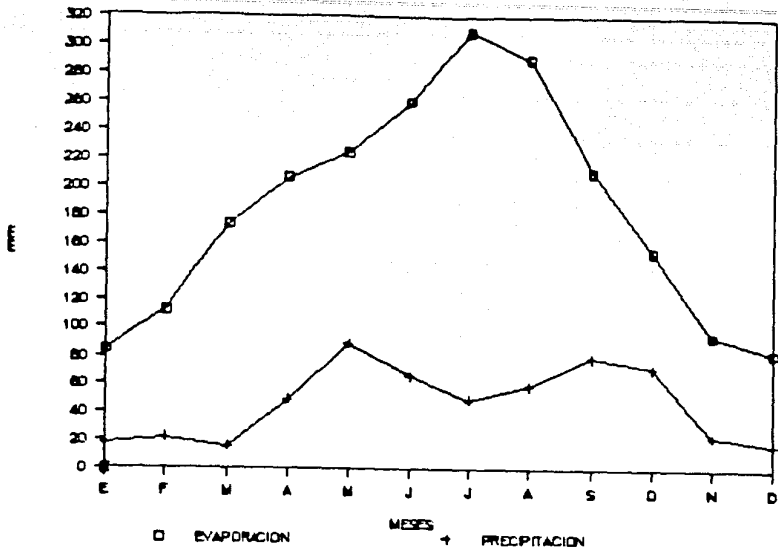


FIG 3.2. Distribución anual de precipitación y evaporación

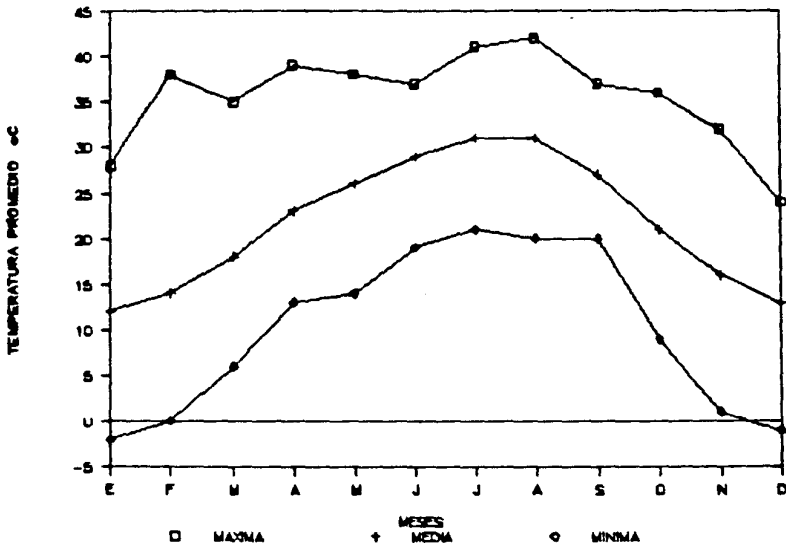


FIG 3.3. Distribución anual de temperaturas

3.2.3 Temperatura

La distribución anual de temperaturas se muestra en la FIG 3.3. La temperatura media anual es de 18°C obtenida como el promedio aritmético de las temperaturas medias mensuales, la temperatura máxima de 42°C se observó durante el mes de agosto, mientras que la mínima de -2°C se presentó en el mes de enero. La mayor diferencia entre los valores extremos de temperatura se observa en el mes de enero y es de 30°C.

3.2.4 Vegetación

La altura sobre el nivel del mar en la zona de estudio varía de 200 a 250 m.s.n.m., la distribución del tipo de suelos influye en la variedad y concentración de vegetación, que en la región es característica de estepa, representada por plantas herbáceas, arbustos y cactáceas. En la TABLA 3.2 se presentan las especies más comunes en la región:

TABLA 3.2 TIPOS DE VEGETACION

Tipo	Nombre común	Nombre científico
HERBACEAS	Gobernadora Cenizo Candelilla Hiedras	(<i>Larrea divaricata</i>) (<i>Tucophylbum texanus</i>) (<i>Euphorbia antisiphilitica</i>) (<i>Rhus exima</i>)
ARBUSTOS	Mezquite Uña de gato Huizache	(<i>Prosopis juliflora</i>) (<i>Acacia greggy</i>) (<i>Acacia farnesiana</i>)
CACTACEAS	Nopal Lechuguilla Biznaga	(<i>Opuntia ficusindica</i>) (<i>Agave lechuguilla</i>) (<i>Echiva cactus</i>)

3.3 Geohidrología

Se revisó el "Informe final de la evaluación y actualización geohidrológica, proyecto Carbón II. (Programa 1986-1987)", hecho en la Comisión Federal de Electricidad (CFE) por los Ings. Luis Lozano Barraza, Víctor M. Mata V. y Juan Manuel Nieto C. en junio de 1987 (Lozano, et al, 1987). El informe describe las actividades y estudios realizados durante el programa 1986-1987, los que conforman un cuadro bastante completo de la geohidrología del acuífero en la formación Sabinas-Reynosa en el área limitada por una línea entre los poblados de Zaragoza y Villa Unión al suroeste, el arroyo de los Castaños al sur, el río Escondido al

noroeste y el río Bravo al noreste.

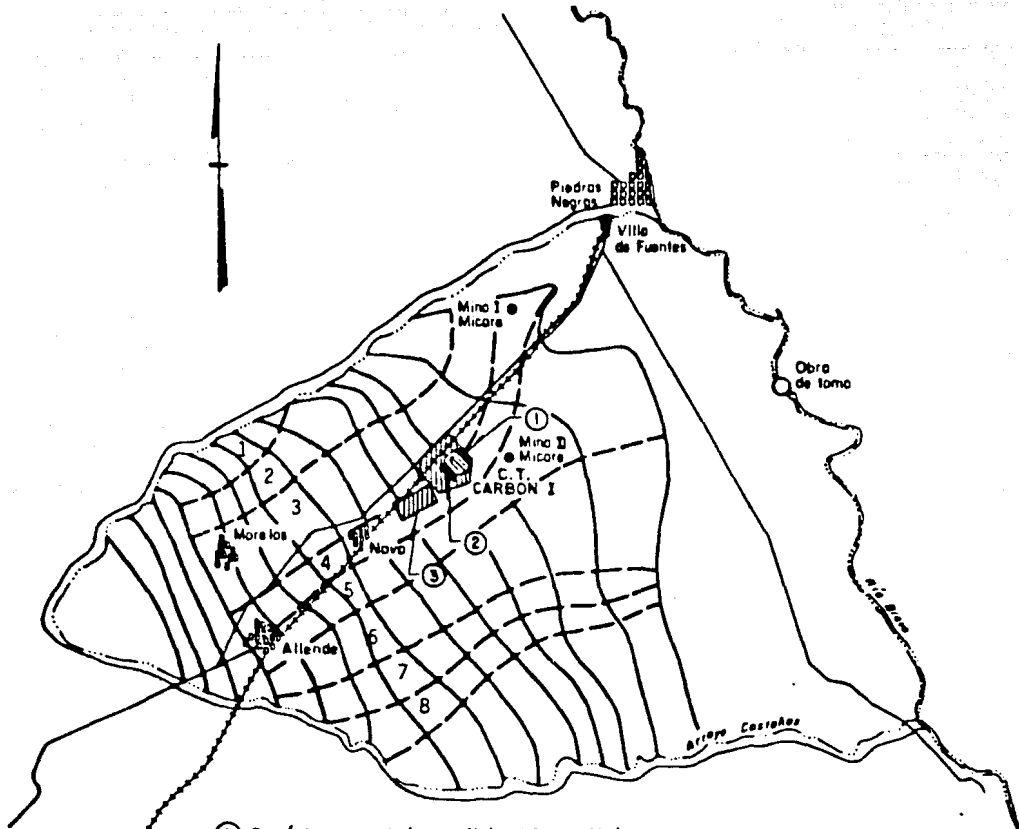
La información que se deriva de dicho informe de mayor relevancia para el presente estudio es la de las direcciones y cantidades de flujo bajo los depósitos de cenizas presentes y futuros de la planta carboeléctrica. En el plano de la FIG 3.4 se muestra la localización de dichos sitios de disposición en relación con las líneas de flujo del acuífero reportadas en el informe. Según esta información, de existir lixiviado de los depósitos que alcance el nivel freático, éste debe detectarse principalmente en los pozos situados alrededor y aguas abajo del estanque de enfriamiento y que el flujo subterráneo con posible contaminación, termina como descarga al río Escondido, cerca de su confluencia con el río Bravo (canales de flujo de salida 4 y 5).

En el informe se menciona que los pozos de la Central de Río Escondido situados en la parte sureste de su terreno y que están alrededor del estanque de enfriamiento, tienen contenidos de sólidos totales mayores que 1000 mg/l, hecho propiciado por estar en una zona donde el terreno se "descapotó para elaborar los bordes de contención del tanque de enfriamiento"... lo "que favoreció a la migración de elementos solubles hacia el nivel freático". Lo acertado de esta información se comprobó en el presente estudio al hacer el análisis de muestras de aguas de los pozos 32 y 53, cercanos a los bordes del estanque (cap. 5), en los

que aparecen altas concentraciones de arsénico (0.13 y 0.15 mg/L, respectivamente), sin duda producto de lixiviado que se infiltró de los depósitos actuales de cenizas. Actualmente se proyecta disponer las cenizas rellenoando otras áreas de las que se extrajo material para los bordes del estanque, por lo que lo más probable es que vayan a incrementar la contaminación ya existente.

De acuerdo con la información proporcionada por la Comisión Federal de Electricidad, el gasto de extracción por bombeo para alimentar durante su vida útil a la central carboeléctrica Río Escondido debe ser de 600 L/s y el bombeo está localizado al oriente de ella, en un área de 5 por 8 km, aproximadamente.

Para estimar el efecto que el bombeo de 600 L/s tendrá sobre el flujo del acuífero, se utilizó la solución de Hantush (1964) para obtener el abatimiento del nivel piezométrico de pozos (Cruickshank et al., 1990). Los parámetros utilizados fueron: una transmisividad de $0.030 \text{ m}^2/\text{s}$, un coeficiente de almacenamiento de 0.10 (porosidad efectiva), un área de explotación con un radio de 4.5 km y un tiempo de 3 años de bombeo. Se estimaron así abatimientos máximos del nivel piezométrico estático del orden de 10 m en el centro de la zona de bombeo y de la mitad en su periferia. Los abatimientos irán aumentando paulatinamente con el tiempo. Estos valores se restaron a los niveles piezométricos actuales en el acuífero, y los resultados se presentan en la



- ① Depósito actual (superficie 50.75 Ha)
- ② Primer sitio de depósito (superficie 96 Ha)
- ③ Sitio de depósito en proyecto (superficie 600 Ha)

FIG 3.4 Red de flujo del acuífero Sabinas Reynosa

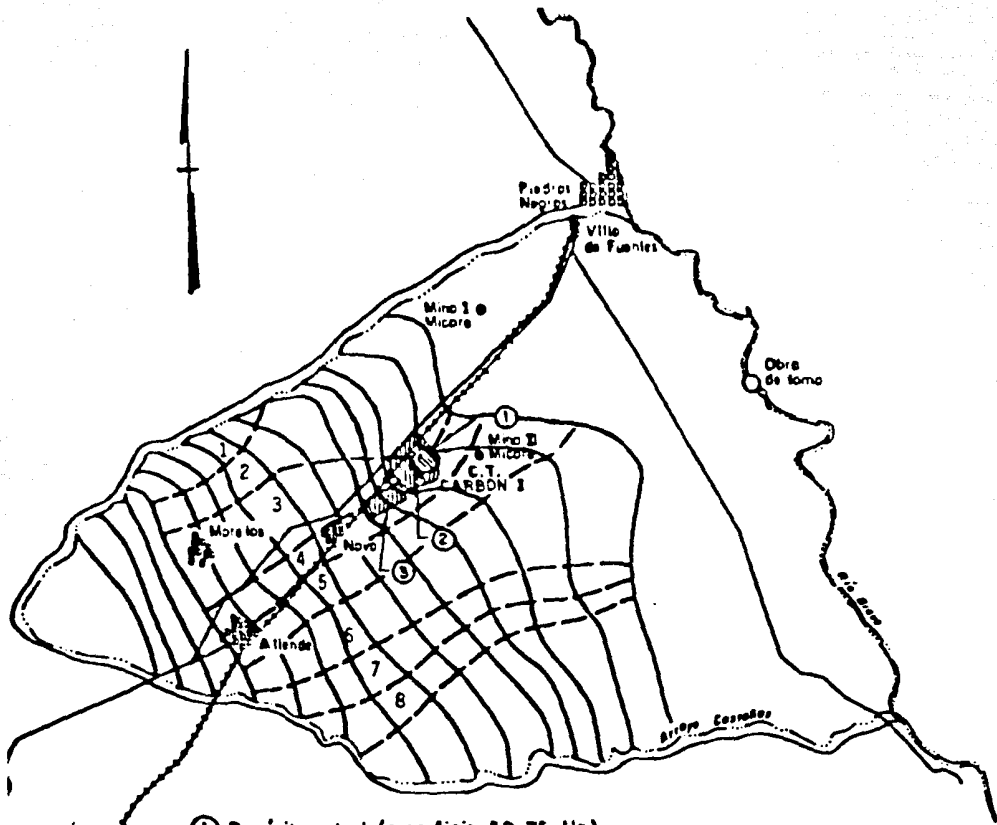
FIG.3.5 , que hace ver la concentración de líneas de corrientes hacia la planta y una disminución de los flujos hacia el Río Escondido y el Río Bravo.

3.4 Geomorfología

Con objeto de determinar si el sitio determinado por CFE para la disposición final de cenizas es el más adecuado o si existen riesgos de contaminación al acuífero por fallas, fracturas o zonas de alta permeabilidad, así como identificar sitios alternativos para el depósito, se realizó el estudio geomorfológico de la zona de influencia con base en las técnicas de percepción remota (PR) (Cruickshank et al., 1990).

Mediante el procesamiento de imágenes de satélite obtenidas, se determinaron los principales elementos que componen la escena y que son de interés para el estudio. Los elementos analizados son fallas y fracturas (componentes principales), vigor o intoxicación de la vegetación y variaciones litológicas (clasificación y caracterización de rocas).

En el análisis de componentes principales no se encontraron evidencias, en superficie, de fallas o fracturas, por lo que se consideró que estas estructuras se encuentran enmascaradas por el material aluvial que las recubre.



- ① Depósito actual (superficie 50.75 Ha)
- ② Primer sitio de depósito (superficie 96 Ha)
- ③ Sitio de depósito en proyecto (superficie 600 Ha)

FIG 3.5 Modificación de la red de flujo del acuífero por efecto de bombeo

En esta investigación también se obtuvo el trazo de fallas y fracturas, para el estudio regional, que comprende la Sierra del Burro y el lomerío del Peyote . Este sistema parece corroborar su continuidad a lo largo de la cuenca, con evidencia en el control estructural del Río Escondido y la orientación de las subcuencas hidrológicas que rodean a la zona de disposición de ceniza (Río Bravo-Arroyo, San Antonio y Río Bravo-Arroyo San Nicolás).

Se empleó la estimación del vigor vegetal para averiguar si existe en el entorno inmediato de la carboeléctrica (19 Km a la redonda), mortandad o decadencia anormal de la vegetación. Esto es, no fueron atribuibles a otras causas del suelo como sobrepastoreo, desmonte, etc. Comparando con la vegetación fuera de la zona de influencia de la planta, los resultados muestran que no existe evidencia de alteración sobre la vegetación atribuible a la carboeléctrica.

4. PROCESOS DE MANEJO Y DISPOSICION DE CENIZAS EN LA CARBOELECTRICA RIO ESCONDIDO

Este capítulo abarca la descripción básica de los procesos que se relacionan directamente con el manejo de carbón y cenizas en la carboeléctrica. El propósito es, por un lado, identificar la influencia de estos procesos en la formación y características físicas y químicas de la ceniza y, por otro, cuantificar el balance de materia de acuerdo a los contenidos máximos de cenizas en el carbón empleado en la planta, respectivamente.

4.1 *Descripción general del proceso de generación de cenizas*

La generación de electricidad en la carboeléctrica Río Escondido hace uso del ciclo de vapor empleando como fuente energética carbón. Como se muestra en la FIG. 4.1, el generador de vapor transforma el poder calorífico del carbón en energía térmica, la cual es aprovechada para llevar el agua a la fase de vapor. Este vapor se conduce a la turbina, donde su energía cinética se convierte en mecánica, que se trasmite al generador para la producción de energía eléctrica. Posteriormente el vapor se condensa y retorna a la caldera; mientras que las cenizas recuperadas de los gases de combustión y del fondo del generador de vapor, se almacenan en silos para su posterior disposición

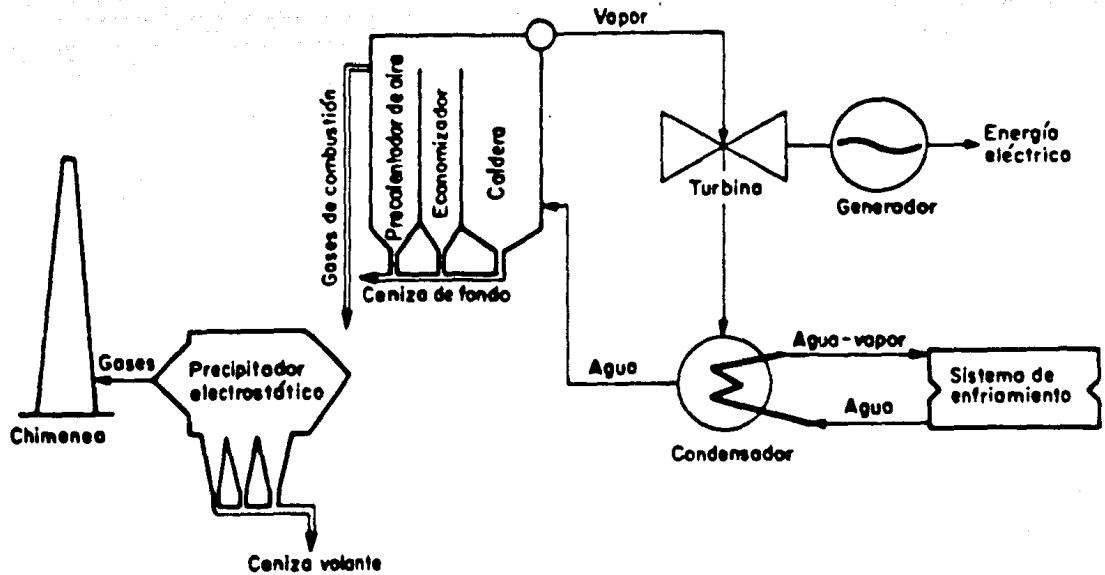


Fig 4.1 Esquema general de una planta carboeléctrica

final. Los gases, relativamente limpios, son arrojados a la atmósfera por la chimenea. (CFE, 1989; Morse F.T., 1980).

La Central Termoeléctrica Río Escondido tiene una capacidad instalada de generación de 1200 MW a través de 4 unidades de 300 MW cada una.

4.1.1 Características del combustible

El carbón utilizado es un compuesto heterogéneo, cuyos componentes son carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y minerales incombustibles que se cuantifican como cenizas.

En la TABLA 4.1 se anotan las características básicas del carbón que se emplea en la planta carboeléctrica Río Escondido.

4.1.2 Características de la materia inorgánica del carbón

Las diversas propiedades físicas y químicas de la ceniza volante y ceniza de fondo se deben a las conversiones de la materia inorgánica que contiene el carbón, durante el proceso de combustión (Otts, A.A et al., 1980).

La materia inorgánica es una formación de minerales diversos, siendo las arcillas minerales o aluminosilicatos, sulfuros y

sulfatos, carbonatos y silicatos (cuarzo); los más ampliamente distribuidos.

TABLA 4.1 CARACTERISTICAS DEL CARBON .

CARACTERISTICA	PLANTA RIO ESCONDIDO	
	A: % PESO	B: % PESO
I. ANALISIS INMEDIATO:		
Humedad total	6.0	9.0
Materia volátil	25.8	
Ceniza total	37.0	50.0
Carbón fijo	31.2	
T O T A L	100.0	---
II. ANALISIS ELEMENTAL	A: % PESO	B: % PESO
Hidrógeno	3.33	
Carbono	44.69	
Nitrógeno	0.92	
Oxígeno	7.44	
Azufre	0.60	
Cloro	0.02	
Humedad total	6.00	9.00
Ceniza	37.00	50.00
T O T A L	100.00	---
III. PODER CALORIFICO BTU/Lb	7860	5230 b

(A) Carbón considerado de mejor calidad

(B) Carbón de menor calidad. No se reporta concentración de demás elementos.

FUENTE: CFE, CII-1 y 2, 87-M-03; CFE, 3B.6.

En muchos casos, más del 90% de la materia inorgánica se forma por la mezcla de estos minerales. Algunas veces la formación de las

propiedades físicas y químicas de la ceniza durante la combustión, es afectada notoriamente por los compuestos de cloro existentes en el carbón. (Gluskoter, H.J., 1977)

4.2 Sistema de combustión

La combustión se lleva a cabo en los generadores de vapor o calderas, que constan de un quemador como mecanismo para provocar la ignición, un economizador, domo, hogar, precalentador de aire, chimenea, ventilador de aire, ductos y accesorios de control y de seguridad diversos. El quemador tiene medidores para controlar los reactivos principales (oxígeno-aire y carbono-carbón), un medio para mezclarlos antes y durante la combustión, dispositivos de seguridad, equipos auxiliares para modificar la temperatura del aire, agua y flujo de combustible. (Aguilar, R.M., 1981; Morse, F.T., 1980)

Los equipos que tienen relación directa con la colección y evacuación de cenizas, son el economizador y el calentador regenerativo de aire. El economizador se emplea para calentar el agua de alimentación, mientras que el calentador regenerativo se emplea para aumentar la temperatura del aire. En ambos casos se aprovecha el calor de los gases de combustión que escapan del hogar de la caldera en su paso a la chimenea. Cada uno de estos

equipos cuenta con tolvas para recolectar las cenizas producidas en la combustión. (Morse, F.T., 1980).

Los generadores de vapor empleados en la P.T. Río Escondido, son del tipo de operación a la intemperie, suspendidos en estructuras de acero, con domo de vapor, tiro balanceado, un paso de recalentamiento, de circulación natural o controlada de gases y un quemador que utiliza indistintamente, carbón y aceite combustible, gas natural y/o aceite diesel como combustible para calentamiento de pilotos; y gas L.P., como combustible de respaldo. (Aguilar, R.M., 1981; CFE, P1-004).

4.2.1 Proceso de combustión

Industrialmente el proceso de combustión es un fenómeno de combinación rápida y violenta con desprendimiento de calor y luz a elevadas temperaturas, del oxígeno del aire con el carbono, hidrógeno y azufre que constituyen los elementos activos del carbón mineral. Antes de que se produzca la combinación, los átomos del carbón y del oxígeno deben estar muy bien mezclados, y en un estado de agitación extrema.

4.3. *Procesos fisicoquímicos de la generación de cenizas*

4.3.1. *Conversión de los minerales de la materia inorgánica del carbón*

Durante la combustión, la materia inorgánica del carbón está sujeta a la influencia de altas temperaturas y de los productos de combustión. Debido a las conversiones físicas y químicas, las cenizas volante y de fondo producidas, adquieren una composición mineralógica y química diferente a la composición inicial de la materia inorgánica del carbón.

El proceso físico y químico involucrado en la conversión de la materia inorgánica del combustible durante la combustión, puede dividirse en los siguientes grupos. (Otts, A.A et al., 1980):

- I. Descomposición de los minerales iniciales en compuestos simples.
- II. Formación de nuevos minerales bajo la influencia de la temperatura y del medio gaseoso, durante el contacto de los minerales separados con los mismos minerales, o entre los minerales separados con el medio gaseoso.
- III. La volatilización de algunos compuestos de la materia inorgánica del carbón y la formación de minerales dispersados por la flama.

IV. La conversión de las partículas separadas o de la masa total de la materia inorgánica en líquidos o plásticos.

Las siguientes conversiones ocurren con los principales minerales de la materia inorgánica del carbón durante la combustión. (Otts; A.A., et al., 1980):

La disociación de la calcita en CO_2 y CaO empieza de los $700-800^\circ\text{C}$. La velocidad de descomposición del carbonato de calcio puro alcanza su máximo (pico) a los 900°C pero podría fluctuar debido a la presencia de otras mezclas, por ejemplo SiO_2 .

La descomposición final del cristal de la caolinita (caolín) y la recuperación de hidratos acuosos ocurre entre los $500-580^\circ\text{C}$. A temperaturas de $950-1000^\circ\text{C}$, se forma el $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, que es seguido por la emisión de SiO_2 amorfo. Después cristaliza a $1200-1300^\circ\text{C}$.

Dependiendo del tipo de hidrómica, su recristalización ocurre a los $850-950^\circ\text{C}$. Entre $1000-1100^\circ\text{C}$ las hidromicas liberan SiO_2 amorfo, y se forma $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

A una temperatura de 400°C la marcasita se transforma en pirita

la cual luego se descompone en FeS y S a los 570°C . A los 800°C el FeS se disocia en fierro y azufre.

La disociación del yeso en óxido de calcio y SO_3 empieza a los $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. La presencia de SiO_2 y Fe_2O_3 disminuye la temperatura de disociación del CaSO_4 .

Durante la combustión del carbón, los minerales de la materia inorgánica no solamente alteran su estructura cristalina inicial y se descomponen en compuestos simples, sino que también reaccionan ya sea mutuamente, o con el medio gaseoso formado.

Uno de los compuestos más activos formados en la ceniza por la descomposición de los carbonatos o de la materia orgánica del carbón, es el óxido de calcio. Reacciona con el SiO_2 formando el silicato de calcio $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Este es un importante mineral en las cenizas con un alto contenido de óxido cálcico.

El CaO reacciona con el óxido de aluminio y forma el $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. La velocidad de esta reacción alcanza su pico entre los $900\text{-}1000^\circ\text{C}$. La reacción del Fe_2O_3 con CaO da $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $2(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Ambos minerales son formados simultáneamente inmediatamente después de la aparición de CaO libre. En un medio que contiene oxígeno el CaO libre reacciona con el SO_2 formando

sulfato de calcio , y en un medio reductor se forma el sulfuro de calcio CaS . En una atmósfera reductora, la oxidación del hierro del FeS es también posible, lo cual lleva a la formación de FeO .

4.3.2. Concentración del arsénico en las cenizas

Los mecanismos de concentración de arsénico en la ceniza durante la combustión son:

a) Si el arsénico está presente en el carbón como arsenopirita FeAsS , este compuesto, a los 400°C , reacciona con el oxígeno del aire formando trióxido de arsénico As_2O_3 , trióxido de hierro Fe_2O_3 y dióxido de azufre SO_2 (Pierce 1973, Bargalló, 1972).

b) Si el arsénico se encuentra como sulfuro As_2S_3 asociado a otros minerales de la materia inorgánica del carbón, durante la combustión se transforma en trióxido de arsénico, As_2O_3 (Liptrot, G., 1978).

c) Si el carbón contiene la variedad de arsénico metálico gris, durante la combustión éste se sublima a los 610°C , y reacciona con el oxígeno del aire formando trióxido de arsénico (Liptrot, G., 1978).

En todos los casos es posible que el trióxido de arsénico reaccione con el carbono libre del carbón formando CO y As libre en su variedad estable, es decir como arsénico metálico gris, el cual es insoluble en el agua. (Bargalló, M., 1972, Liptrot, G., 1978).

En consecuencia, el arsénico en las cenizas se puede encontrar ya sea como trióxido de arsénico As_2O_3 , o en su forma de arsénico metálico gris. Ambos constituyentes son estables a temperatura ordinaria, pero durante la combustión se subliman y son arrastrados por la flama conjuntamente con los gases de combustión integrando la ceniza volante, y recuperan sus características estables de fase sólida en los precipitadores electrostáticos (Liptrot, G, 1978).

4.4 Estimación de la producción de cenizas

Para estimar la producción de cenizas totales, se consideraron en un estudio realizado por Cruickshank et al., (1990), los parámetros que se dan en la TABLA 4.2, siguiente:

TABLA 4.2 PARAMETROS PARA ESTIMAR LA PRODUCCION DE CENIZAS

PARAMETRO	P.T. RIO ESCONDIDO
Capacidad instalada, MW	1200
Vida útil, años	20
Factor de planta (*)	75%
Valor calorífico, Kcal/kg	4570
Eficiencia térmica, Kcal/Kwh	2964.5
Contenido máximo de cenizas	50%
Ceniza de fondo	20%
Ceniza volante	80%
Eficiencia precipitador electrostático	99.2%
Densidad ceniza de fondo	769 kg/m ³
Densidad ceniza volante	1442 kg/m ³
Densidad promedio ponderada	1307.4 Kg/m ³

Fuentes: CFE-1989 , CFE-SMCF-RE , CFE-SMCF-CII, CFE-3B.6

(*) Información verbal Supervisor del proyecto-CFE, Disciplina de Protección Ambiental.

Para efectuar los cálculos respectivos de estimación se emplearon las siguientes relaciones (Cruickshank et al., 1990):

-Consumo anual de carbón:

$$\text{Ton/año} = \frac{(\text{Capacidad instalada, kw}) (\text{días/año}) (\text{horas/día}) (\text{factor de planta}) (\text{Eficiencia térmica, Kcal/kwh})}{((1000 \text{ kg/ton}) (\text{Valor calorífico, Kcal/kg}))}$$

-Cenizas producidas:

Ceniza total = (Consumo de carbón) (% cenizas)

Ceniza de fondo Recuperada = (Ceniza total) (% ceniza de fondo)

Ceniza volante = (ceniza total) (% ceniza volante) (Eficiencia recuperada precipitador electrostático)

Ceniza arrojada a la atmósfera = (ceniza total) (% ceniza volante) (1-eficiencia precipitador electrostático)

Ceniza para disposición final = (Ceniza total - ceniza arrojada a la atmósfera)

Volumen de cenizas totales = (Ceniza para disposición) / (Densidad promedio ponderada)

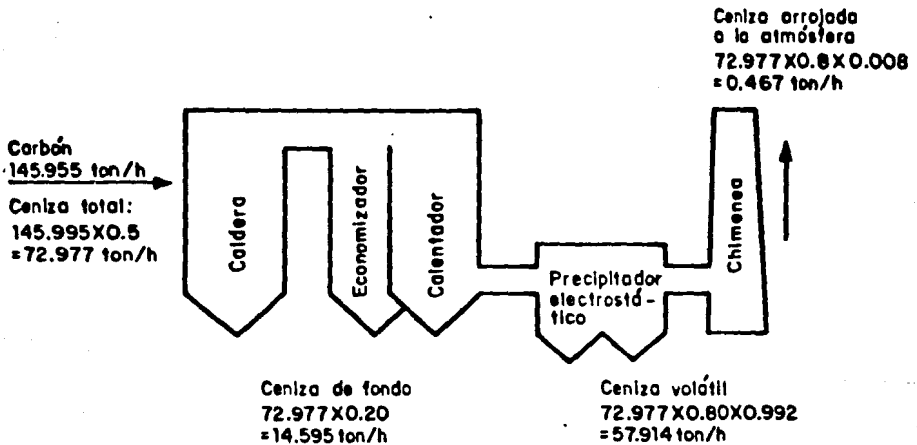


Fig 4.2 Balance de cenizas P.T. "Río Escondido"

Los resultados incluidos en la TABLA 4.3, nos indican que el volumen de cenizas totales que se espera manejar en la planta alcanza a 1'943,648 m³/año y que durante la vida útil se estima tener 38'867,360 metros cúbicos de cenizas totales producidas. En las FIG. 4.2, se muestra el balance de cenizas producidas en una unidad generadora.

TABLA 4.3 PRODUCCION ESTIMADA DE CENIZAS

PARAMETRO	P.T. RIO ESCONDIDO
A) <u>Consumo de carbón:</u>	
Ton/año	5'114,249
B) <u>Balance de cenizas</u>	
Cenizas totales (ton/año)	2'557,125
Ceniza de fondo (ton/año)	511,425
Ceniza volante (ton/año)	2'029,334
Ceniza arrojada a la atmósfera (ton/año)	16,366
C) <u>Peso de ceniza:</u>	
Ton/año	2'540,759
Ton/vida útil	50'815,180
D) <u>Volumen de ceniza:</u>	
m ³ /año	1'943,368
m ³ /vida útil	38'867,360

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369

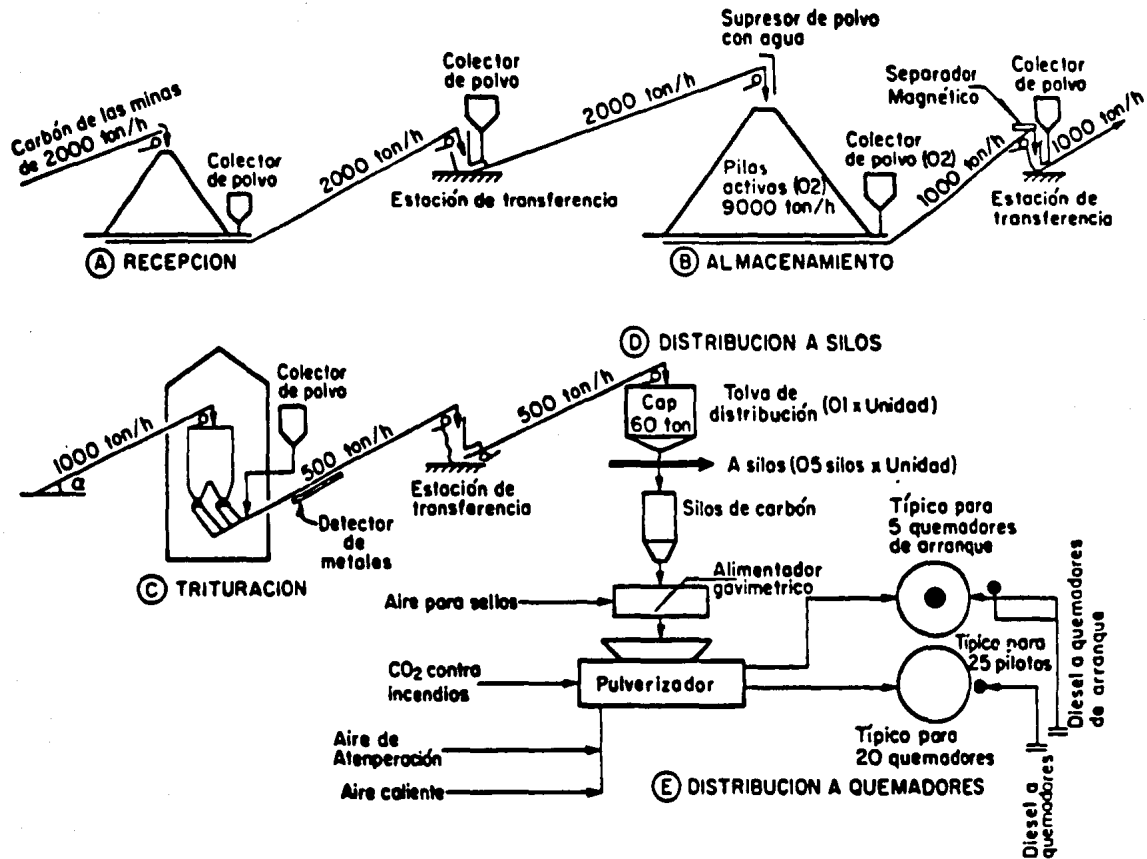


Fig 4.3 Flujo del sistema de manejo del carbón Planta Termoeléctrica "Rio Escondido"

4.5 Sistema de manejo de carbón

El sistema de manejo de carbón, transporta a éste desde el área de recepción hasta el punto de suministro, en las cantidades requeridas para la operación continua de la planta carboeléctrica Río Escondido.

El carbón procedente de las minas se recibe en un punto común de descarga ubicado en la estación de recepción. De allí se transporta por bandas y es descargado en las pilas de almacenamiento, para luego ser transferido también por transportadores de bandas a la estación de trituración, donde el carbón sufre una primera reducción de tamaño. A continuación el carbón triturado se transfiere a los transportadores de banda que alimentan a la planta para ser descargado en las tolvas de los silos de almacenamiento. De este punto, el carbón se descarga en los alimentadores gravimétricos que lo transfieren a los pulverizadores, donde el carbón sufre la reducción de tamaño requerida para lograr una buena combustión. El carbón pulverizado se transporta a los quemadores empleando aire caliente a través de tuberías con la regulación respectiva del flujo. En cada estación de transferencia, se localizan colectores de polvos tipo bolsas a fin de controlar las emisiones de partículas (polvos) que se generan en estas operaciones.

Los equipos o componentes del sistema de manejo de carbón son principalmente, transportadores de bandas, equipos de trituración, equipos pulverizadores, equipos de mediciones, separadores magnéticos, detectores de metales, equipos de supresión y colección de polvos y equipos de control del sistema. Estos sistemas han sido diseñados para suministros máximos de 247.7 Ton/Hora en la planta Río Escondido.

En la FIG. 4.3 , se muestra el flujo global del carbón en el circuito "Recepción-quemadores", para la P.T. Río Escondido.

4.6 Sistema de manejo de cenizas

El sistema de manejo de cenizas generalmente se refiere al conjunto de equipos diseñados para la colección ,remoción y transporte de los materiales residuales que quedan después de la combustión. Esta materia residual comprende los minerales incombustibles del carbón o cenizas y los rechazos de los pulverizadores.

La ceniza de fondo es colectada debajo del hogar de la caldera, en el economizador y precalentador de aire, mientras que la ceniza volante que es arrastrada por los gases de combustión en su paso a la chimenea es colectada en las tolvas de los precipitadores

electrostáticos. Ambos tipos de cenizas luego de su colección son transportadas a un punto común donde son combinadas para su disposición final. Los materiales rechazados por los pulverizadores, son manejados con la ceniza de fondo. (CFE,SMCF-RE; CFE,SMCF-CII; CFE,SMCV-RE; CFE,SMCV-CII).

La FIG. 4.4, muestra el flujo de las cenizas en la P.T. Río Escondido.

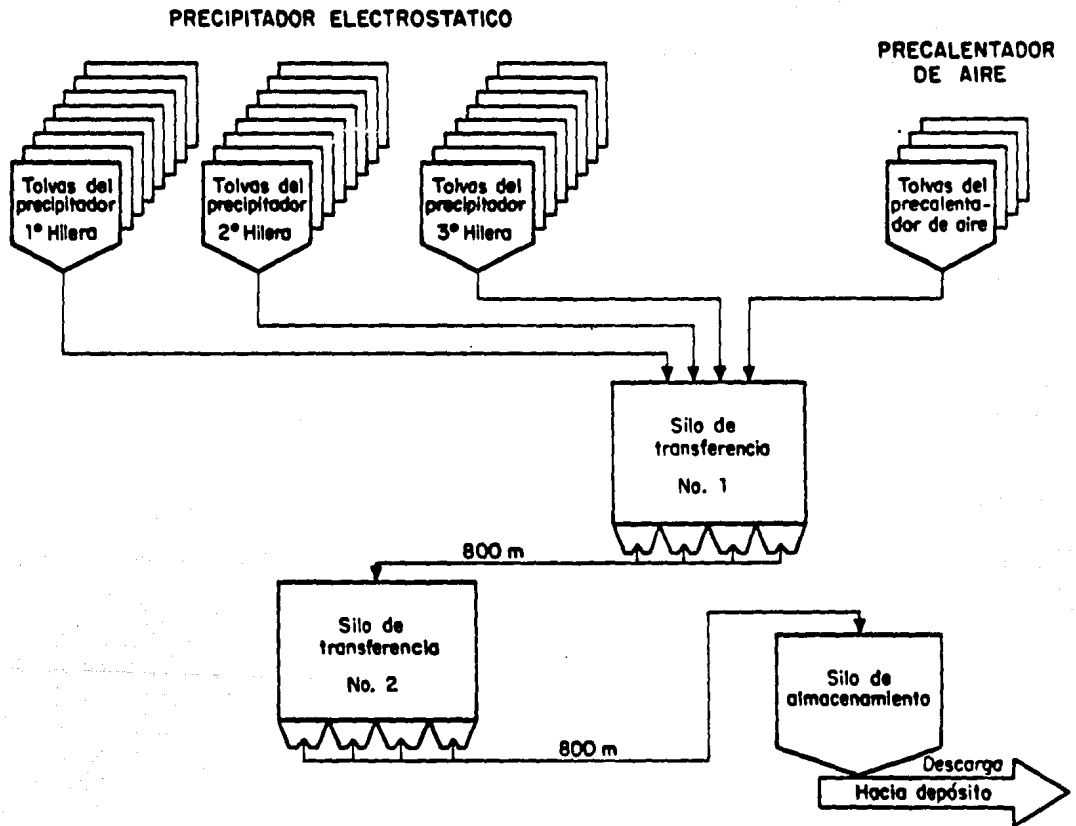


Fig 4.4 Flujo de la ceniza volante P.T. "Río Escondido"

5. CARACTERIZACION DE CENIZA Y AGUA.

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis que permitieron conocer las características principales de la ceniza producida por la planta en estudio (Río Escondido), con la finalidad de tener la información necesaria para poder entender el comportamiento de solubilización del arsénico contenido en este residuo, y de esta forma plantear la metodología adecuada para determinar el modelo matemático de solubilización del arsénico contenido en las cenizas. En forma adicional se presentan los resultados de la caracterización del agua de la zona de localización de la planta, para determinar la influencia en cuerpos de agua debida a las descargas realizadas de ceniza hasta la fecha.

5.1 Muestreo de cenizas

El muestreo de cenizas se realizó con objeto de conocer sus características, considerando las diferencias que existen entre los cuatro grupos de cenizas:

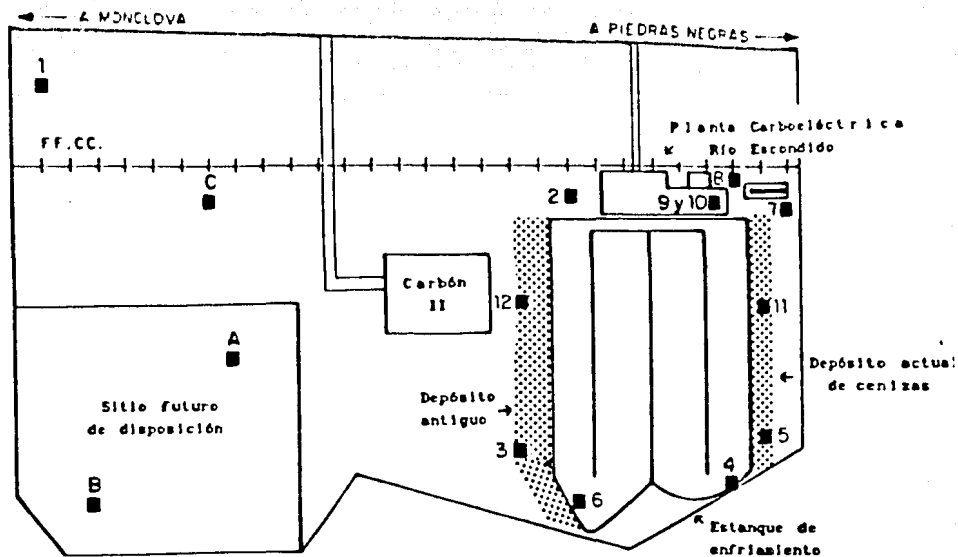
- ceniza volante, obtenida directamente de los precipitadores electrostáticos
- ceniza de fondo, que cae en el fondo de las calderas y se recolecta a la salida de las mismas

- ceniza integral; conforme se producen los dos tipos de ceniza anteriores, se mezclan y se trasladan al sitio de disposición actual, donde se recolectaron las muestras, con la finalidad de guardar la proporción en la mezcla de cenizas
- ceniza antigua, obtenida por excavación a 1.2 m de profundidad, en el primer sitio de disposición de cenizas, en 1982 aprox.

Estos sitios del muestreo de cenizas se muestran en la FIG 5.1.

Además se realizaron análisis a las muestras de ceniza integral enviadas por CFE en noviembre de 1989, los cuales se presentan, con los análisis del primer muestreo, así como los resultados de las muestras de ceniza volante y de fondo que envió CFE en abril de 1990.

En forma adicional, se muestreó agua de la zona de influencia de la planta carboeléctrica Río Escondido, para lo cual se realizó el recorrido en compañía del personal de CFE encargado de contaminación ambiental, con objeto de obtener información complementaria relacionada con el comportamiento del depósito actual de cenizas. Se recolectaron muestras de agua en 5 pozos de la red de monitoreo de CFE, en el estanque de enfriamiento, en influente y efluente de los hidrobines (FIG 5.1). Sólo dos pozos se encontraban con equipo de bombeo instalado, por lo que se realizó la toma de muestra en la descarga y las otras 6 muestras se tomaron mediante botella muestreadora.



SITIOS DE MUESTREO

Agua

- 1.- Pozo sin equipo de extracción
- 2.- Pozo con equipo de extracción
- 3.- Pozo sin equipo de extracción
- 4.- Pozo con equipo de extracción
- 5.- Pozo sin equipo de extracción
- 6.- Agua estanque de enfriamiento
- 7.- Efluente de hidrobinas
- 8.- Influyente de hidrobinas

Ceniza

- 9.- Ceniza volante
- 10.- Ceniza de fondo
- 11.- Ceniza integral
- 12.- Ceniza del banco de depósitos

Fig. 5.1 Localización de sitios de muestreo.

5.2 Caracterización General de Cenizas

El conocimiento de las propiedades físicas y químicas de las cenizas es esencial para entender su comportamiento en los ecosistemas, lo cual también permite estimar las cantidades lixiviadas de cada elemento, ya que este hecho está relacionado con el tamaño de partícula de las cenizas (Sharma et al., 1989).

Para lograr una caracterización de las cenizas de la planta carboeléctrica de Río Escondido, se consideró necesario incluir en los análisis diversos métodos como difracción de rayos X, microscopio electrónico y absorción atómica (Cruickshank et al., 1990).

5.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos X pueden usarse en el análisis químico en varias formas: emisión, absorción, fluorescencia y difracción. Aunque las técnicas de difracción pueden usarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas. Para estudios de difracción analítica la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo. Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. El registro de patrones de difracción puede ser fotográfico o electrónico, obteniéndose el registro automático de igual manera

que para un espectro de emisión o absorción.

Finalmente la identificación de una especie por su patrón de difracción del polvo se basa en la posición de las líneas y sus intensidades relativas.

Esta técnica se aplicó al análisis de ceniza integral correspondiente al primer muestreo. Se identificaron los minerales mayores presentes en la muestra, que aparecen en el espectro de la FIG 5.2.

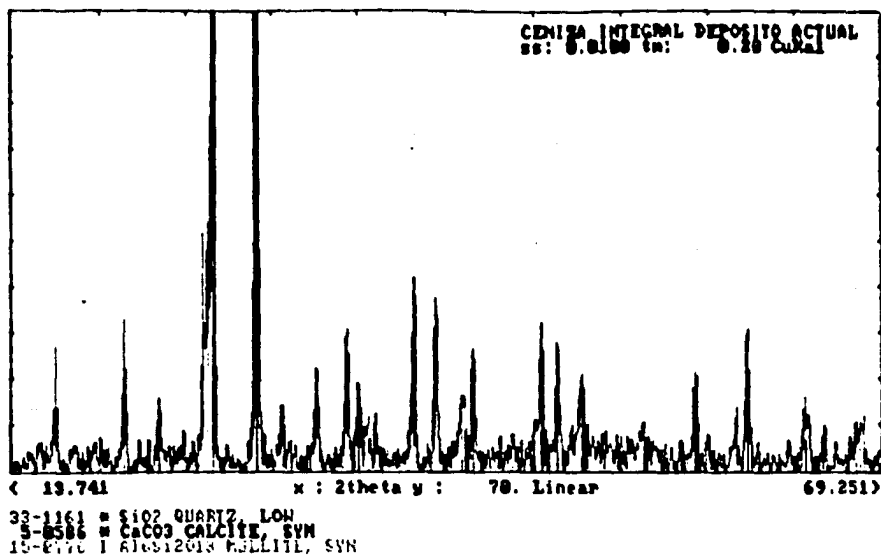


FIG 5.2 Composición de minerales de la ceniza

Los minerales detectados son: cuarzo, calcita y mullita. El análisis cuantitativo de óxidos presentes en ceniza se reporta en la TABLA 5.1:

TABLA 5.1 OXIDOS DETECTADOS EN LA CENIZA INTEGRAL DE LA PLANTA CARBOELECTRICA DE RIO ESCONDIDO POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Componente	% peso
Oxido de silicio	57.18
Oxido de aluminio	29.9
Oxido de calcio	2.02

Fuente: Instituto de Ingenieria (UNAM), Proyecto 9369. Cruickshank, et al., 1990

5.2.2 Microscopía Electrónica

El análisis microscópico de las cenizas, permite determinar su morfología, ésta es de gran utilidad para establecer en forma general las propiedades físicas de las cenizas y entender el comportamiento de sus lixiviados y de manera cualitativa su composición (Mogazzi et al., 1988).

Morfología

Dentro de muestras específicas, las partículas de ceniza volante pueden exhibir características morfológicas diferentes. Mediante

observaciones al microscopio ha sido posible conocer varias clases morfológicas de la ceniza volante (Fisher et al., 1978).

Esencialmente, se tratan de partículas esféricas las cuales, muchas veces, se encuentran encajadas en una matriz amorfa. Respecto a la composición elemental, muchos de los elementos tienden a localizarse en el centro de las partículas, sitio relativamente más estable, que en la superficie donde las interacciones físicas y químicas ocurren rápidamente (Klein et al., 1975; Hansen 1980).

Varios de los elementos traza que conciernen al medio ambiente, tienden a estar asociados con la superficie de las partículas. El As, Se, Cd y Zn se ubican principalmente en la capa superficial, el Cr, Cu y Pb están, igualmente distribuidos en el centro y la superficie, el Ni se asocia completamente al centro de la partícula (Theis y Wirth, 1977).

Otras características importantes de la ceniza volante es el tamaño y área superficial, se tiene conocimiento que la concentración de As, Si, Cd, Zn, Cu, Ni, Mo, Se, Sb y Pb aumenta marcadamente conforme disminuye el tamaño de partícula. Estos elementos traza llegan a concentrarse sobre las partículas más pequeñas por tener mayor área superficial (Pedlow et al., 1974).

Esta información es relevante, ya que explica que ciertos elementos están en posición favorable de ser fácilmente móviles y disponibles en los ecosistemas terrestres, como los metales pesados de la superficie, que son rápidamente lixiviables y originan la contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

Por otra parte, la morfología de las cenizas es un factor determinante en las cantidades de metales traza que pueden lixiviar y solubilizar por los porcentajes relativos de cenosferas y plerosferas (Rothenburg and Chang, 1980).

Las cenosferas que son esferas pequeñas (2 a 10μ) tienden a flotar y determinan la cantidad de material suspendido en el agua, son la fuente principal de elementos traza solubles (Pedlow, 1974., Rothenburg and Chang, 1980).

Las plerosferas que son esferas grandes, huecas, rellenas, son pesadas pero igualmente responsables de la mayoría de partículas suspendidas, con el tiempo su contribución disminuye ya que tienden a sedimentarse.

Finalmente, las cantidades de elementos traza lixiviables de cenizas volantes dependen de la solubilidad y especies químicas de cada elemento.

En un estudio realizado por Cruickshank et al., (1990) se observaron 2 muestras de ceniza de la carboeléctrica Rio Escondido, en microscopio de barrido electrónico: ceniza volante y ceniza de fondo producidas por la combustión de carbón para la generación de energía eléctrica. Dado que en los escasos estudios realizados en nuestro país no se reportan datos de la morfología de cenizas, se observó una muestra de referencia, estandarizada y analizada por National Bureau of Standards en Washington, D.C, EUA.

Las muestras se sombrearon con aluminio y se secaron en estufa a 115°C durante 24 h cada vez que se observaron al microscopio. Se tomaron micrografías de las 3 muestras al mismo aumento para ver las diferencias en tamaño. Posteriormente, se sacaron fotos con diferentes aumentos donde se localizaron rasgos relevantes de su morfología.

Se obtuvo además un espectro de las cenizas, incluyendo una muestra de carbón, donde se observan de manera cualitativa los elementos mayores.

El análisis elemental obtenido mediante el microscopio electrónico muestra el siguiente contenido para cada muestra:

MUESTRA	ELEMENTOS DETECTADOS
Carbón	Al, Si, S, Ca, Fe, Co, Cu y Zn.
Ceniza volante	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Cu y Zn.
Ceniza de fondo	Al, Si, S, K, Ca, Fe, Cu y Zn.
Ceniza de ref.	Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn.

La ceniza volante consta de partículas esféricas; el 80% son esferas pequeñas con un tamaño de 2 a 10μ , y el 20% lo forman esferas grandes (plerosferas) cuyo tamaño es de 20 a 50μ (FIG 5.3).

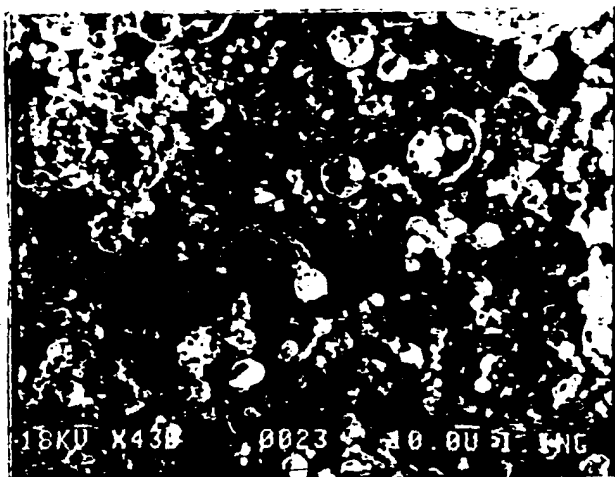


FIG. 5.3 Ceniza volante a 430 aumentos

Las plerosferas poseen paredes delgadas y están rellenas de pequeñas esferas, algunas saliendo de su interior o bien adheridas a la superficie formando conglomerados. Así mismo, se observan cavidades redondeadas y separadas por paredes internas conteniendo partículas esféricas pequeñas (FIG 5.4).

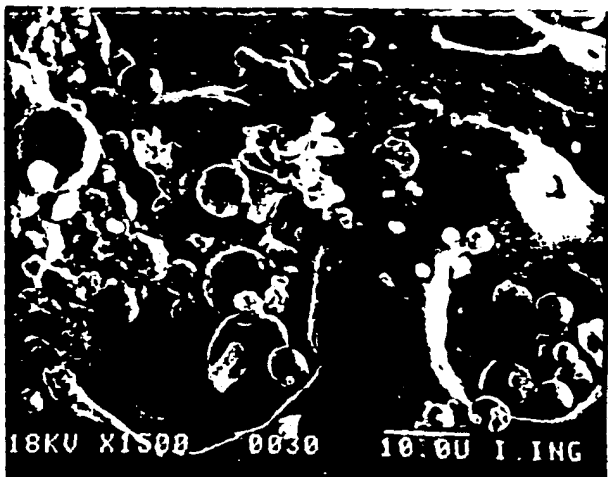


FIG 5.4 Ceniza volante a 1500 aumentos

La ceniza de fondo a diferencia de la volante, está constituida por partículas más grandes no esféricas, cuyo tamaño es de 100 a 500 μ . Algunas se asemejan a esferas en proceso de formación, se detectan partículas porosas y restos de carbón (FIG 5.5).

Otras partículas muestran una superficie con huecos dejados por las esferas desprendidas y que pasan a ser la ceniza volante (FIG 5.6).

Comparando el tamaño de partícula de la ceniza volante y de referencia, en esta última se observan esferas más uniformes en tamaño que oscila entre 0.5 a 10 μ (FIG 5.7).

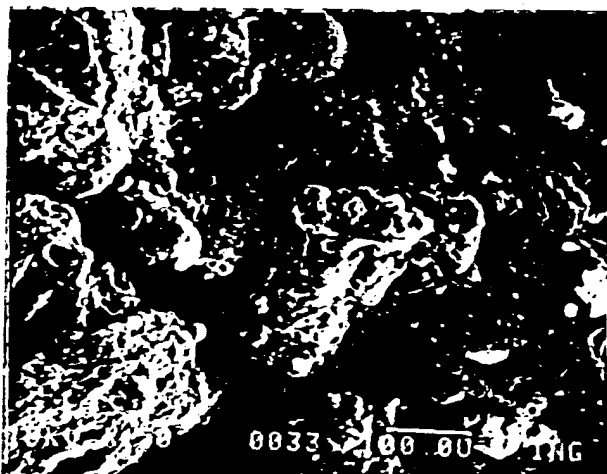


FIG 5.5 Ceniza de fondo a 430 aumentos

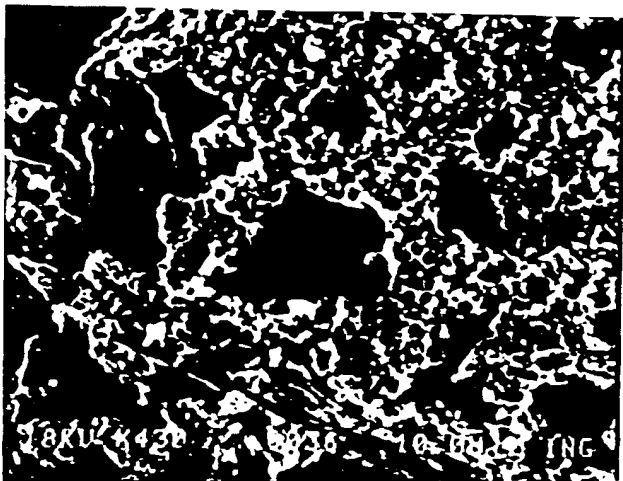


FIG. 5.6 Ceniza de fondo a 430 aumentos

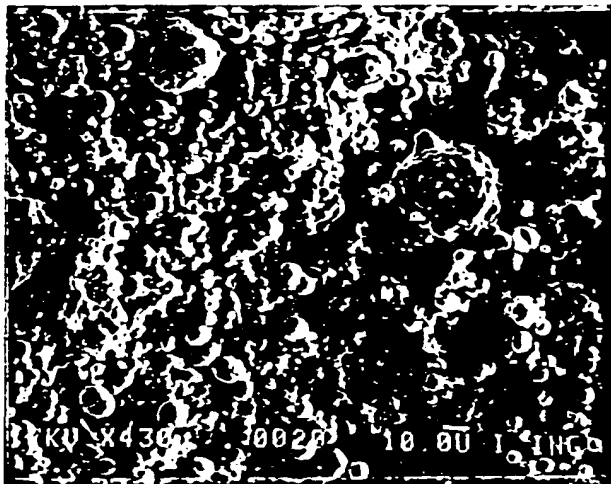


FIG 5.7 Ceniza de referencia a 430 aumentos

Por otra parte, comparando la composición química de las cenizas con los resultados morfológicos obtenidos, se observa que en la ceniza de referencia las esferas son más pequeñas (0.5 a 10 μ) y tiene grandes concentraciones de metales pesados (TABLA 5.2), sobresaliendo el Zn, Cr y As, al parecer por la volatilización y condensación sobre las partículas pequeñas en el proceso de combustión.

En la ceniza volante donde predominan las esferas pequeñas (2 a 10 μ) se observa que la concentración de elementos como As, Ba y Cr es mayor que en la ceniza de fondo, que la lixiviación del As es mayor en la ceniza volante, favorecida por la posición de éste en la superficie de las partículas. El As se encuentra en mayor concentración en la ceniza volante, sin embargo se tiene mayor contenido en el lixiviado de la ceniza de fondo, influenciada por el tamaño y la forma de sus partículas.

5.2.3 Espectroscopía de absorción atómica

Esta técnica se basa en la absorción de energía radiante por las partículas atómicas. Para obtener espectros atómicos de ultravioleta y visible, es necesario atomizar la muestra para que las moléculas constituyentes se conviertan en partículas gaseosas elementales.

TABLA 5.2 CONTENIDO QUIMICO DE LA CENIZA DE REFERENCIA

Elemento	contenido ($\mu\text{g/g}$)
As	145
Cd	1.0
Cr	196
Cu	118
Hg	0.16
Ni	127
Pb	72.2
Rb	131
Se	10.3
Zn	220

Fuente: Instituto de Ingenieria (UNAM), Proyecto 9369

Este procedimiento se encuentra entre los métodos analíticos más selectivos; pueden reconocerse y cuantificarse alrededor de 70 elementos. La sensibilidad es, por lo general en el intervalo de partes por millón a partes por mil millones.

Los equipos comerciales emplean atomizadores de flama en donde una solución se aspira en la flama caliente de un quemador y una fracción significativa de sus constituyentes metálicos se reduce al estado elemental.

Aunque la flama es el método más usado y el medio conveniente de transformación de los elementos en solución al estado atómico libre, éste tiene algunos inconvenientes como el de que ciertos metales forman óxidos estables en la flama resultando una seria

pérdida en la población de átomos neutros, con la correspondiente disminución de sensibilidad. Además de las pequeñas gotitas formadas, cerca del 10% se van a la flama y el sobrante es desechado y se deja caer o los gases de la flama mueven a los átomos de la muestra a través del camino de la luz en una fracción de segundos, dándoles una mínima oportunidad de absorber la luz de la fuente y contribuir para la señal analítica.

Con el fin de remediar estas fallas y utilizar eficientemente la muestra se ha ideado el sistema de atomización sin flama utilizando diversos equipos como: cámara de aspersion técnica de la lámpara de destello muestreo láser, fuente de plasma y horno de grafito. Este último es el más popular, ya que tiene una sensibilidad y límites de detección muchas veces menores que la flama.

Finalmente se ha observado que, para algunos de los elementos más tóxicos como el arsénico, cadmio, cobre y selenio, el horno de grafito ofrece mayor rango de detección en muestras secas. El As en solución es muy inestable y, al medirlo, se observan grandes variaciones (0-50 ppm) por lo que el método más apropiado para medir arsénico en solución es la generación de hidruros, transformando al As en su forma más estable (AsH_3).

Debido a las ventajas del horno de grafito y a los inconvenientes de la flama, las determinaciones de metales para cuantificar el

contenido total en cenizas se realizaron mediante horno de grafito y las determinaciones de arsénico en solución (lixiviados), que se presentan en el capítulo 6, se realizaron mediante generación arsinas, siguiendo las recomendaciones de la EPA (1983, 1988).

En la TABLA 5.3 se observa que el arsénico se encuentra en una alta concentración en tres muestras de diferentes sitios de muestreo de la planta carboeléctrica.

TABLA 5.3 ANALISIS DE METALES EN LA CENIZA DEL PRIMER MUESTREO

	Concentración total de metales (mg / kg)			
	Arsénico	Cadmio	Plomo	Selenio
Depósito antiguo	45.63	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Ceniza integral	17.71	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Ceniza de fondo	1.11	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Ceniza volante	32.38	< 0.001	< 0.001	< 0.001

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369 Cruickshank, et al., 1990

Posteriormente, se analizó una muestra de ceniza integral obtenida en un segundo muestreo para conocer las concentraciones de metales en lixiviados de ceniza. Para esto se realizó una prueba de

extracción en una muestra de ceniza utilizando la metodología recomendada la norma técnica ecológica NTE-CRP-002/88 (SEDUE, 1988b), tomando una muestra de 30 g de ceniza a la cual se le adicionó 600 ml de una solución NaOH-CH₃OOH con un tiempo de agitación de 24 horas. Los resultados del análisis de concentración de metales en el lixiviado se reportan en la TABLA 5.4:

TABLA 5.4 ANALISIS DE METALES EN LIXIVIADOS DE CENIZA INTEGRAL.

Elemento	lixiviado (mg/L)
Cd	<0.48
Cr	<0.48
As	0.103
Hg	0.624
Ag	<0.24
Pb	19.2
Se	<0.048

Fuente: Instituto de Ingenieria (UNAM), Proyecto 9369

En esta tabla se observa que el elemento con mayor concentración es el plomo, el cual se encontró con muy poca concentración en la muestra del primer muestreo. Observando tal comportamiento se consideró necesario solicitar un tercer muestreo de cenizas volante y de fondo para comprobar la composición de la ceniza con la cual se realizó la experimentación que se describe en el

capítulo 6, los resultados se muestran en la TABLA 5.5.

TABLA 5.5 ANALISIS QUIMICO DE LA CENIZA VOLANTE

Elemento	Lixiviado mg/L	Total mg/kg
Cd	<0.004	0.26
Cr	<0.01	2.47
As	0.113	8.52
Hg	<0.001	<0.02
Ag	<0.001	0.03
Pb	<0.03	2.96
Se	<0.002	<0.04
Sb	<0.02	<0.4

TABLA 5.6 ANALISIS QUIMICO DE LA CENIZA DE FONDO

Elemento	Lixiviado mg/L	Total mg/Kg
Cd	0.39	0.4
Cr	<0.01	0.9
As	0.035	5.6
Hg	<0.001	<0.02
Ag	<0.001	0.19
Pb	0.15	3.35
Se	<0.002	<0.04
Sb	<0.02	<0.4

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369

Como se observa en la TABLA 5.5 y 5.6 todos los elementos aumentaron su concentración total tanto en ceniza volante como en la de fondo, pero el As fue el elemento que se encontró nuevamente en mayor cantidad; los lixiviados de estos dos tipos de cenizas se

observa un comportamiento similar con una sola excepción para Pb en lixiviado de ceniza de fondo.

En la TABLA 5.7 se presentan los resultados del análisis físico efectuado para la caracterización de la cenizas.

5.2.4 Especiación química.

La especiación de algunos elementos en los extractos de cenizas es muy importante, debido a que ciertas formas pueden ser más tóxicas o de mayor movilidad (Sharma et al., 1989).

Ya que en la caracterización inicial de la ceniza volante se detectó que el contenido de arsénico es el único que se acerca al límite establecido por la NTE-CRP-001/88, se consideró necesario realizar pruebas de especiación de manera cualitativa (Cruickshank et al., 1990).

En este estudio se utilizó un extracto ácido de ceniza volante y se efectuó un análisis cualitativo para identificar las especies químicas en el extracto, mediante la acción de reactivos generales y especiales mostrados en la TABLA 5.8 (Burriel, 1983).

TABLA 5.7

ANALISIS FISICO DE CENIZAS

FECHA DE ANALISIS: 13-07-89

IDENTIFICACION		9	10	11	12
DENSIDAD APARENTE	g/ml	0.940	0.650	0.960	1.050
PESO ESPECIFICO REL.	mg/ml	1.960	1.760	2.120	1.970
INTERCAMBIO CATIONICO TOTAL	meq/100 g	2.200	2.200	2.400	3.000

GRANULOMETRIA:		%RETENIDO		%RETENIDO		%RETENIDO		%RETENIDO	
		gr de #		gr de #		gr de #		gr de #	
MALLA No.	mm.								
8	2.38	365.500	0.000	197.000	3.550	223.000	1.120	276.500	7.960
20	0.84		0.140		8.370		0.230		5.420
28	0.59		0.140		9.390		0.130		7.770
35	0.50		0.550		19.290		0.450		17.900
50	0.294		0.820		7.620		0.320		5.070
100	0.149		9.160		19.040		0.890		15.190
200	0.074		46.650		21.820		32.060		19.170
200	<0.074		42.540		10.920		64.800		21.520

NOMENCLATURA DE IDENTIFICACION

- 9 CENIZA VOLANTE
- 10 CENIZA DE FONDO
- .11 CENIZA INTEGRAL
- 12 CENIZA DEL BANCO DE DEPOSITOS PROF. 1 mt.

TABLA 5.8 IDENTIFICACION DE LA ESPECIE DE ARSENICO EN LIXIVIADOS DE CENIZAS.

Reactivo	Reacción		Resultado
	As (III)	As (V)	
Nitrato de plata	p.p. amarillo	p.p. pardo-rojizo	ambas reacciones (+)
Mixtura magnesiiana	no precipita	p.p blanco	positiva para As (V)
Molibdato amónico	no precipita	p.p amari- llo	positiva para As (V)

Fuente: Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369

Los resultados, en la TABLA 5.8, revelan la presencia de As (V) en el extracto de cenizas volantes. Cabe señalar que no se conocen reactivos especiales característicos del As (III) que sean suficientemente sensibles y selectivos como en el caso del As (V).

No se descarta la presencia del As (III) ya que la reacción con nitrato de plata fue positiva, por lo que se plantea la posibilidad de que ambas formas se encuentren presentes en el extracto de cenizas.

5.3 Caracterización de las muestras de agua

Se tomaron muestras de agua en los alrededores de la Planta termoeléctrica Río Escondido para obtener información complementaria relacionada con el comportamiento del depósito actual de cenizas.

Se mostraron 5 de los pozos de la red de monitoreo de CFE, el estanque de enfriamiento, el influente y el efluente de los hidrobines. De los pozos sólo 2 se encontraban con equipo bombeo instalado; el agua se tomó de la descarga de los mismos; las otras 3 muestras se tomaron mediante botella muestreadora. Los resultados de análisis de agua se presentan en la TABLA 5.9.

Existe diferente composición del agua según la fuente, Las muestras de agua subterránea corresponden al análisis que se presenta en la óCaracterización Hidrogeoquímica del acuífero Salina-Reynosa (Mata, 1988) con una concentración de sólidos totales disueltos (STD) entre 455-1080 y concentración de aniones normal.

El agua del estanque de enfriamiento que es una mezcla del agua del Río Bravo con agua subterránea, presenta una mayor concentración en STD, sulfatos, cloruros, calcio, magnesio, sodio y potasio debido a su recirculación en el proceso de enfriamiento, donde aumenta su concentración de iones y a la dosificación de

ácido sulfúrico para controlar el pH.

El agua del influente y efluente de los hidrobines presenta una mayor concentración de STD que el agua subterránea, debido a que estas aguas fueron utilizadas en labores relacionadas con limpieza en la planta.

En cuanto a metales, sólo se encontró arsénico en cantidad traza. Sin embargo, debe considerarse que la norma para agua potable en arsénico sólo permite 0.05 ppm, por lo que se excede esta norma en 3 puntos, en dos pozos con equipo de bombas que abastecen el estanque de enfriamiento (M-2 con 0.13 y M-4 con 0.15 ppm As, ver figura 5.1) y en el influente de los hidrobines M-8 con 0.087 ppm.

Debido a que las muestras de agua M-2 y M-4 se encuentran estrechamente relacionadas con la ceniza, pues los pozos se perforaron atravesando depósitos de ceniza la M-8 arrastra ceniza de la planta, y las otras muestras no contienen arsénico, se considera posible que estas aguas hayan sido contaminadas por las cenizas. En el capítulo 6 se desarrolla un modelo de solubilización de As de las cenizas que permite determinar en que condiciones puede ocurrir esta contaminación.

TABLA 5.9

ANALISIS DE AGUA.

FECMA DE ANALISIS : 13-07-89

IDENTIFICACION:		N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8
pH	UNIDADES	7.60	7.42	7.13	7.80	7.18	7.48	7.03	7.28
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	UMINOS/CM	565.00	942.00	942.00	1144.00	1403.50	3768.00	1978.00	1978.00
BICARBONATOS	CaCO3	180.00	320.00	400.00	352.00	368.00	60.00	112.00	152.00
CLORUROS	mg/lt	49.70	78.00	48.00	84.00	120.00	440.00	225.80	245.00
SULFATOS	mg/lt	98.80	124.00	139.00	206.00	344.50	1211.00	726.00	650.00
SOLIDOS DISUELTOS	mg/lt	455.00	710.00	690.00	955.00	1080.00	2875.00	1515.00	1550.00
NITRATOS	mg/lt	0.94	23.70	4.00	6.70	17.00	0.46	2.80	8.76
CALCIO	mg/lt	82.00	150.00	165.00	274.60	231.30	360.00	247.80	241.00
MAGNESIO	mg/lt	9.45	13.00	16.48	18.47	23.39	41.90	27.00	42.00
SODIO	mg/lt	32.00	42.90	31.00	54.00	78.00	381.60	190.00	158.90
POTASIO	mg/lt	7.00	3.57	0.17	4.13	6.88	14.25	8.94	12.91
ARSENICO	mg/lt	0.014	0.140	0.004	0.150	0.010	0.004	0.040	0.087
CADMIO	mg/lt	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
PLOMO	mg/lt	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
SELENIO	mg/lt	0.024	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.010

NOMENCLATURA DE IDENTIFICACION :

N-1 POZO #1
 N-2 POZO #2
 N-3 POZO #3
 N-4 POZO #4
 N-5 POZO #5
 N-6 TOMA DE MUESTRA #1
 N-7 TOMA DE MUESTRA #2
 N-8 TOMA DE MUESTRA #3

6. EXPERIMENTACION

La solubilización es un fenómeno influenciado por la asociación de diferentes factores. La relación que existe entre estos factores determina el grado de solubilidad de un compuesto. El trabajo experimental tiene como objetivo precisar la influencia y la interrelación de estos factores en la solubilización.

La aplicación de la teoría de superficie-respuesta permite obtener un modelo estadístico que relaciona a las variables con el fenómeno. Esta relación se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$y_u = b_0 + b_1 x_{1u} + \dots + b_k x_{ku} + b_{11} x_{1u}^2 + b_{kk} x_{ku}^2 + b_{12} x_{1u} x_{2u} + \dots + b_{k-1,k} x_{k-1,u} x_{ku} + b_{111} x_{1u}^3 + \dots + e_u \quad (6.1)$$

donde,

y : concentración de arsénico lixiviable (mg/L)

b_i : constantes del modelo que se determinan a partir de los resultados experimentales

x_i : factores (temperatura, concentración de cenizas y pH)

e_u : error experimental y falta de ajuste del modelo

6.1 Metodología experimental

Los factores experimentales que determinan principalmente la solubilización de metales de acuerdo a Reuss (1983) son temperatura, pH, relación ceniza/extractante y tiempo de agitación de las mezclas ceniza-extractante. En el presente trabajo el tiempo de agitación se consideró constante.

Con base en el diseño de experimentos de extracción de metales en cenizas presentado en el punto 2.6.1 y en la teoría de superficie-respuesta, punto 2.8, se realizaron 20 ensayos tipo batch (TABLA 6.1), cada ensayo consistió de una combinación de los diferentes niveles de los factores experimentales.

TABLA 6.1 ENSAYOS PARA UN MODELO CUADRATICO.

Ensayo No.	Factores		
	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
15	-1.682	0	0
16	+1.682	0	0
17	0	-1.682	0
18	0	+1.682	0
19	0	0	-1.682
20	0	0	+1.682

donde:

x_1 = temperatura ($^{\circ}$ C)

x_2 = pH

x_3 = porciento en peso de ceniza

-1 = valor mínimo de las variables

0 = valor medio o central de las variables

+1 = valor máximo de las variables

-1.682 = valor mínimo extremo de las variables

+1.682 = valor máximo extremo de las variables

Los valores extremos (-1.682,+1.682) se determinan mediante :

$$\alpha = (2^k)^{1/4}$$

donde,

α = valor extremo

k = número de factores.

Los niveles de los factores se determinaron con base en los siguientes criterios:

- *Temperatura* Se determinaron con base en el análisis de los datos de temperaturas registrados en los últimos 20 años, en la región geográfica donde se encuentran ubicados los sitios de disposición (Río Escondido).

- *pH* (Potencial de Hidrógeno). Se consideró el pH registrado en soluciones de ceniza-agua (pH=9.2), y el pH obtenido por una solución extractante de NaOH-CH₃COOH recomendada para métodos de extracción por la norma técnica ecológica NTE-CRP-002/88 (SEDUE, 1988b).

- *Concentración*. Los niveles de esta variable se determinaron considerando los contenidos de humedad para las dos alternativas de disposición: vía húmeda (54% peso de ceniza) y vía seca (18% peso de ceniza).

TABLA 6.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA RAPIDEZ DE SOLUBILIZACION DE ARSENICO.

Tiempo de agitación (min)	[As] exp . (mg/L ceniza)
2	1.932
5	2.884
15	3.084
25	3.257
35	3.242
45	2.851
60	2.589
75	2.359
95	2.287
180	2.176
1440	1.357
2880	0.909
4320	0.809

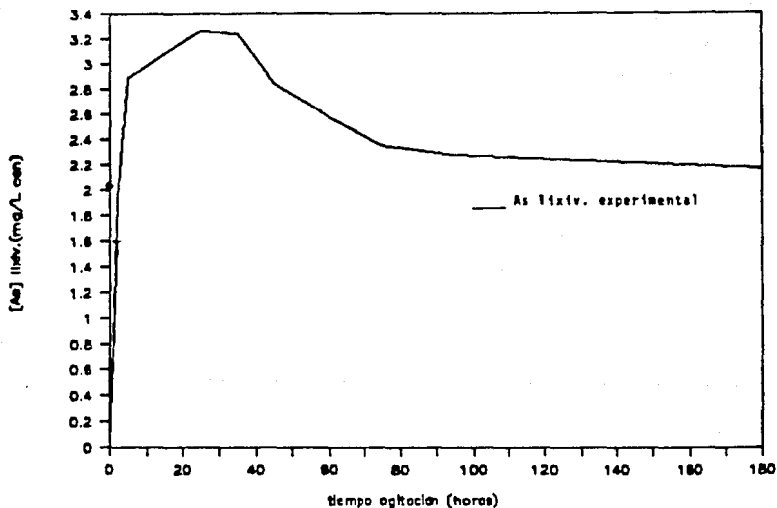


FIG. 6.1 Rapidez de solubilización de arsénico para tiempo corto de 0 a 180 minutos.

En la TABLA 6.2 se resumen los valores para los diferentes niveles experimentales:

TABLA 6.2 NIVELES DE LOS FACTORES EXPERIMENTALES

NIVELES	FACTORES		
	X ₁	X ₂	X ₃
-1.682	-2	1.6	6
-1.0	7	3.1	18
0.0	20	5.4	36
1.0	33	7.7	54
1.682	42	9.2	66

donde,

X₁ = Temperatura (°C)

X₂ = pH

X₃ = Por ciento en peso de ceniza

El tiempo de agitación óptimo se determinó con base en la cantidad máxima de arsénico solubilizado al agitar mezclas a 150 ± 2 rpm bajo condiciones de 5.4 de pH, 20°C de temperatura y relación en peso de ceniza-extractante de 1:20 con diferentes tiempos de agitación. Los resultados de estas pruebas se presentan en la TABLA 6.3 y en las FIG. 6.1 y FIG. 6.2. El tiempo en el cual se registró la máxima cantidad de arsénico solubilizado fue de 30 minutos.

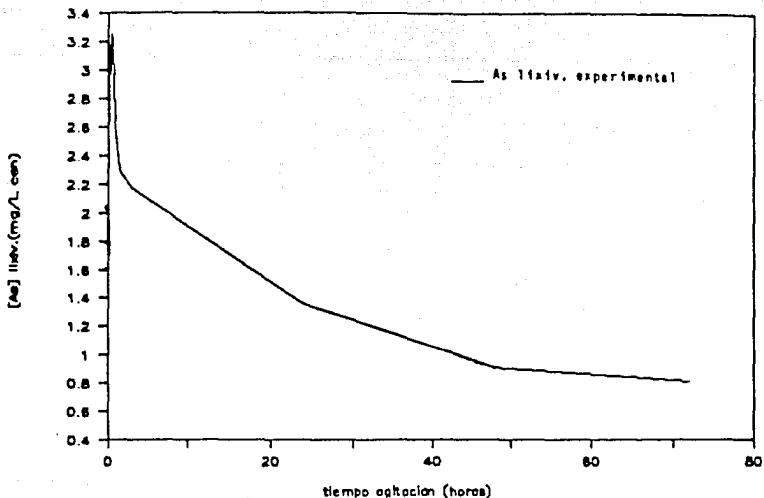


FIG. 6.2 Rapidez de solubilización de arsénico para tiempo largo de 0 a 72 horas.

El procedimiento experimental empleado es el siguiente:

- 1) Se pesan en balanza analítica muestras de ceniza, colocándolas en un matraz Erlenmeyer de vidrio de un litro de capacidad. A cada muestra se agrega ácido clorhídrico hasta obtener el pH requerido para cada ensayo.
- 2) Se agitan las muestras a 150 rpm, en un agitador mecánico de oscilación circulatoria con controlador de temperatura constante ($\pm 1^{\circ}C$), durante 30 minutos.

3) Al finalizar el tiempo de agitación, las mezclas ceniza-ácido se filtran al vacío, en buchner de porcelana, con papel filtro de malla 40, hasta obtener una muestra de 200 ml.

4) Finalmente, a los extractos filtrados se les mide pH y se determina su contenido de arsénico, por el método colorimétrico de generación de arsinas -dietilditiocarbamato de plata- (Standard Methods, 1975).

El procedimiento anterior se aplica en cada ensayo por duplicado.

7. RESULTADOS

En la TABLA 7.1, se presentan los resultados obtenidos para los diferentes niveles de los factores de experimentación. Al analizar los resultados de los ensayos correspondientes a los valores extremos, se aprecia que el máximo efecto en la solubilización es debida al pH, ya que al comparar las concentraciones para ambos niveles (1.6 a 9.2), la diferencia es superior a 12 ppm, y en segundo lugar, la relación ceniza-solvente con una diferencia de 0.34 ppm. Sin embargo, se observa que la diferencia en la solubilización al variar la temperatura (-2 a 42°C) es de tan solo 0.07 ppm, por lo que se considera que este factor no tiene influencia significativa.

Con base en estos resultados, se obtuvo el siguiente modelo cuadrático para dos factores:

$$y = 0.4 - 1.77X_1 - 0.3149X_2 + 1.9195 X_1^2 + 0.3 X_2^2 + 0.25 X_1X_2 \quad (7.1)$$

donde,

$$X_1 = \text{pH}$$

$$X_2 = \text{Porcentaje en peso de ceniza}$$

TABLA 7.1 RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE SOLUBILIZACION

CONDICIONES EXPERIMENTALES			
TEMPERATURA (°C)	pH	RELACION CENIZA SOLVEN.	Y experimen. (mg As/L cen)
7	3.1	0.18	2.8378
33	3.1	0.18	0.6565
7	7.7	0.18	0.4547
33	7.7	0.18	0.7954
7	7.7	0.18	0.5074
33	3.1	0.54	0.0624
7	7.7	0.54	0.2857
33	7.7	0.54	0.1196
20	5.4	0.36	0.1182
20	5.4	0.36	0.1108
20	5.4	0.36	0.1219
20	5.4	0.36	0.1145
- 2	5.4	0.36	0.0776
42	5.4	0.36	0.1551
20	1.6	0.36	13.0230
20	9.2	0.36	0.2355
20	5.4	0.06	0.4533
20	5.4	0.66	0.1128
20	5.4	0.36	0.1231
20	5.4	0.36	0.1103

Con objeto de comparar el modelo con los resultados experimentales, se realizaron ensayos adicionales (TABLA 7.2) con los que se determinó la superficie respuesta experimental, que se muestra en la FIG. 7.1. Por otra parte, se obtuvieron mediante la aplicación del modelo, los valores teóricos de la TABLA 7.3, y que se grafican en la FIG. 7.1.

TABLA 7.2 ARSENICO LIXIVIADO A TEMPERATURA MEDIA CONSTANTE (20°C)

Arsénico Lixiviado (mg/ L ceniza)						
	1.6	3.1	5.4	7.7	9.2	12.0
%so						
.06	7.3	1.6	0.5	0.40	0.50	1.8
.18	13.5	2.8	1.3	0.60	0.80	2.4
.36	13.02	2.0	0.11	0.20	0.21	1.3
.54	7.3	0.5	0.11	0.20	0.50	0.9
.66	5.2	1.8	0.11	0.10	0.42	0.6

TABLA 7.3 ARSENICO LIXIVIADO CALCULADO CON EL MODELO

Arsénico Lixiviado (mg/ L ceniza)									
pH	1.6	3.1	4.0	5.4	6.0	7.7	8.0	9.2	10.0
% Peso									
0.06	8.4	3.7	1.6	< .01	< .01	< .01	< .01	1.14	2.8
0.18	8.8	4.2	2.1	0.21	< .01	0.11	0.37	2.10	3.8
0.36	8.6	4.1	2.2	0.4	0.07	0.55	0.85	2.71	4.5
0.54	7.3	3.0	1.2	< .01	< .01	< .01	< .01	2.32	4.2
0.66	5.9	1.7	< .01	< .01	< .01	< .01	< .01	1.51	3.5
0.85	2.8	<.01	< .01	< .01	< .01	< .01	< .01	< .01	1.4

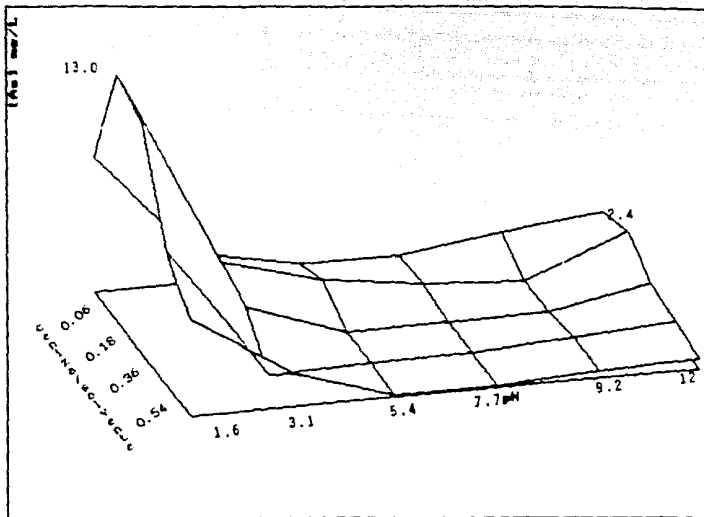


FIG. 7.1 Superficie-respuesta obtenida de la experimentación para un modelo cuadrático

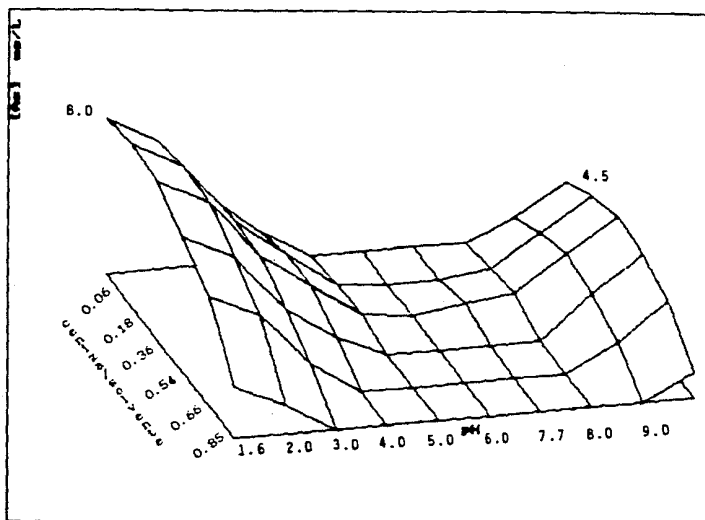


FIG. 7.2 Superficie-respuesta obtenida con el modelo cuadrático.

7.1 Validez del modelo estadístico de solubilización

La validez del modelo de solubilización obtenido se hizo mediante el estadístico F de Fisher, obteniendo los siguientes resultados:

- Variancia de los resultados experimentales $\sigma_1^2 = 12.5778$
- Variancia de los resultados calculados $\sigma_2^2 = 5.8285$

$$F_{\text{cal}} = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} = \frac{5.8285}{12.5778} = 0.4629$$

$$F_{\text{teórico}} = 1.96 \quad ; \quad \alpha = 0.05 \quad ; \quad \nu_1 = 29 \quad ; \quad \nu_2 = 53$$

Dado que $F_{\text{cal}} < F_{\text{teórico}}$ el modelo tiene validez desde un punto de vista estadístico.

7.2 Análisis de resultados

Como se puede observar en las FIG 7.1 y 7.2, el modelo de solubilización se puede aplicar convenientemente entre los valores de pH de 5 y 8, que corresponden a la región central de la superficie-respuesta, mientras que, para los extremos, los valores del modelo difieren de los valores experimentales.

El análisis de la superficie respuesta experimental, permite definir que entre los límites de pH de 5.5-9.2 y en contenido de humedad de 0.36-0.85 %, puede manejarse el residuo de manera confiable, pues la cantidad de arsénico lixiviado es inferior a 0.5 ppm.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los ensayos correspondientes a los valores extremos, muestran que el máximo efecto en la solubilización es debida al pH, pues al comparar las concentraciones de As lixiviado para los niveles (1.6 a 9.2), la diferencia es superior a 12 ppm, y en segundo lugar el % peso en ceniza (0.06-0.66) con una diferencia de 0.34 ppm. Sin embargo, se observa que la diferencia de concentraciones en los valores extremos de la temperatura (-2 a 42°C) es de tan sólo de 0.07 ppm, por lo que este factor no tiene una influencia significativa en la solubilización en este intervalo, y el modelo sólo contempla pH y % peso de ceniza.

Para definir el intervalo de valores de las variables independientes del modelo en el que el residuo puede manejarse sin que represente un peligro de impacto ambiental, se construyeron las superficies-respuesta experimental y la calculada con el modelo (FIG. 6.3 y 6.4 respectivamente). El análisis de las superficies respuestas, permite definir que entre los límites de pH de 5.4-9.2 y en % peso de ceniza de 36-85% el residuo puede manejarse en forma confiable, pues el contenido de As lixiviado es inferior a 0.5 ppm.

La validez del modelo resultó aceptable, desde un punto de vista

estadístico, debido a que el valor del estadístico "F" de Fisher calculado ($F= 0.4629$) es menor al valor teórico ($F= 1.96$), con una significancia de 0.05.

Finalmente el modelo de solubilización de As es de utilidad ya que permite definir criterios para el manejo y disposición de este tipo de residuos. la metodología para el desarrollo de modelos similares puede hacerse extensiva a las cenizas de otras plantas carboeléctricas o a otros residuos sólidos que representen peligro de impacto ambiental, ya que las variables requeridas para utilizar el modelo se pueden obtener y controlar con facilidad, y se basan en condiciones generales bajo las cuales se requiera hacer la disposición, como son los registros locales de temperatura, % de humedad (precipitaciones pluviales) y pH.

B I B L I O G R A F I A

Aguilar R. M., "Criterios de Diseño de Plantas Termoeléctricas", Editorial Limusa, S.A., p.p. 115-147, México (1981).

Allen H. E., Hall R. H., Brisbin T. D., "Metal Speciation. Effects on Aquatic Toxicity", *Environmental Science and Technology*, volumen 14, número 4, Abril, U.S.A., p.p. 441-443 (1980).

Baker Jr, M, "FGD By-product Disposal Manual", Research Project 1685-4, *Electric Power Research Institute*, U.S.A. (1983).

Bargalló M., "Tratado de Química Inorgánica", Editorial Porrúa S. A., p.p.. 525-639, México (1982).

Box G. H. & H. "Estadística para Investigadores", Editorial Reverte, S. A., p.p.. 525-554 (1988).

Burriel, M. "Química Analítica Cualitativa". Editorial Paraninfo, Madrid (1983).

C.F.E. "Costos y Parámetros de Referencia para la Formulación de Proyectos de Inversión en el Sector Eléctrico" Tomo 1: Generación. Editorial Generación de Estudios, Sub-división de Construcción, México (1988).

C.F.E.-SMC-RE. "Sistemas de Manejo de Carbón", Planta termoeléctrica de Río Escondido. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-SMC-CII. "Sistemas de Manejo de Carbón", Planta termoeléctrica de Carbón II. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-SMCF-RE. "Sistema de Manejo de Ceniza de Fondo", Planta termoeléctrica Río Escondido. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-SMCF-CII. "Sistemas de Manejo de Ceniza de Fondo", Planta termoeléctrica de Carbón II. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-SMCV-RE. "Sistema de Manejo de Ceniza", Planta Termoeléctrica Río Escondido. Publicación de Circulación Interna.

C.F.E.-SMCV-CII. "Sistema de Manejo de Ceniza Volante",
Planta termoeléctrica Carbón II. Publicación de circulación
interna.

C.F.E.-SCDC-RE. "Sistema de Combustible Diesel y Carbón a
Quemador", Planta termoeléctrica Río Escondido. Publicación
de Circulación interna.

C.F.E.-SCDC-CII. "Sistema de Combustible Diesel y Carbón a
Quemador", Planta termoeléctrica Carbón II. Publicación de
Circulación Interna.

C.F.E.-3B.6. "Design Data", Planta termoeléctrica Río
Escondido. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-CII-1 y 2, 87-M-031. "Características del Carbón",
Planta termoeléctrica Carbón II. p.p.. 97-98 de 157.
Publicación de circulación interna.

C.F.E.-CII-1 y 2, 86-M-032 "Especificaciones del Precipitador
Electrostático", Planta termoeléctrica Carbón II, p.p. 51-54
de 108. Publicación de circulación interna.

C.F.E.-P1-004, 5-1. "Mit publishing Controlled Circulation
Boiler", p.p.. 5-11-5-18 Publicación de circulación interna.

Collier, G. F., "The Phytotoxicity of Pulverised Fuel Ash PhD Thesis", University of Birmingham, p.p. 110-154, England (1975).

Comar, C. L. and Nelson, H. "Health effects of fossil-fuel combustion products report of a workshop"., *Environ Health Perspect.*, vol. 12, p. 149, (1975).

Churey, D., Gutenmann, W., Kabata-Pendras, A., Lisk, D., "Element Concentrations in Aqueous Equilibrate of Coal and Lignite Fly Ashes", *J Agric Food Chem*, vol. 27, p.p. 910-911, (1979).

Cosby B. J., Hornberger G. M., Galloway J. N., "Time scales of catchment acidification", *Environmental Science and Technology*, vol 19, No. 12, p.p. 1144-1149, U.S.A. (1985).

Cox, J., Lundquist, G., Przyjanzy, A., Schlumbach, C., "Leaching of Boron from Coal Ash", *Environmental Science Technology* vol. 12, p.p. 722-723, U.S.A. (1978).

Cruickshank, C., Iturbe, R., Silva, A., Vega, E., Ramirez, A. Aguirre, R., Treviño, L., Kemper, N., Ramirez, R. y Tovar, R., "Efecto Contaminante del Transporte y Disposición Final de las Cenizas de las Carboeléctricas Rio Escondido y Car-bón II", Instituto de Ingeniería (UNAM), Proyecto 9369, (1990)

Davison, R.L., Natusch, D.F., Wallace, J.R. y Evans, Jr. C.A.
"Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on
particle size". *Environ Sci Technol* vol. 8,
p. p. 1108-1113, U.S.A. (1974).

Diamond, S. "Selection and Use of Fly Ash for Highway
Concrete". FHWA/IN/JHRP-85/8, Purdue Univ. West Lafayette,
Ind. (1985).

Dudas, M., "Long Term Leachability of Selected Elements from
Fly Ash", *Environ. Sci. Tech.* vol. 15, p.p. 840-843, U.S.A.
(1981).

Duncan P. H. "Trace metal adsorption/coprecipitation on
hydrous ferric oxid under realistic conditions", *Water
Research*, vol. 19, No. 10, p.p. 1229-1236, Great Britain
(1985).

Eisenberg, S., Tittlebaum, M., Eaton, H., Soroczak, M.,
"Chemical Characteristics of Selected Fly Ash Leachates", *J
Environ Sci Health* vol. 21, p.p. 383-402, (1986).

El-Mogazi, D., Lisk, D.J. y Weinstein, L.H. "A review of
physical, chemical and biological properties of fly ash and
effects on agricultural ecosystems". *The Science of the*

total Environment vol 74 p.p. 1-37, U.S.A. (1988).

Fisher, G.L., Prentice, B.A., Silberman, D. Ondov, J.M., Biermann, A.H., Ragaini, R.C., y Mc Farland, A.R. "Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash". *Environ Sci Tech*, vol. 12, p.p. 447-451 U.S.A. (1978).

Gluskoter H. J., "An Introduction to the Ocurrance of Mineral Watter in Coal", En: Bryers R.W. (Editor) *Ash Debrants and Corrosion due to Impurities in Combustion gases*, Editorial Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C., p.p. 3-14, U.S.A. (1978).

Hansen, L. D. & Fisher G.L. "Elemental distribution in coal fly ash particles", *Environ Sci Technol*, vol. 14, p.p. 111-117. U.S.A. (1980).

Halligan, A. S. & Pagenkopf, G. K., "Factors Influencing the Release of Boron from Coal Ash Materials", *Env Sci Tech*, vol. 14, p.p. 995-998, U.S.A. (1980).

Hamilton, L. D., and Morria, S. C. "Health effects of fossil fuel plants, in Proc. 8th Mid-year Tropical Population Exposures", *Health Physics Society*, Knoxville, TN, 305 (1974).

Harris, W. & Silberman, D., "Time Dependent Leaching of coal Fly Ash by Chelating Agents", *Environ Sci Technol* vol. 19, p.p. 139-144, U.S.A. (1983).

Hullet, L., Weinberger, A., Northcutt, K. & Ferguson, M., "Chemical species in Fly Ash from Coal-burning Power Plants", *Science*, 210, p.p. 1356-1358, (1980).

James, W., Graham, J.C, Glascock, M., & Hanna, A., "Water Leacheatable Boron from Coal Ashes", *Environ Sci Technol*, vol. 16, U.S.A. (1982).

Klein D. H., Russell P., "Heavy Metals: Fallout Around a Power Plant", *Environmental Science and Technology*, vol 7, No. 4, abril, p.p. 357-358, U.S.A. (1973).

Klein, D.H., Andren, A.W., Carter, J.A., y Emery, J.F. "Pathway of thirty-seven trace elements through a coal-fired power plant". *Environ Sci Technol*, vol. 9, p.p. 973-979 U.S.A. (1975).

Liem, H., Sandström, M., Walling, T., Carne, A., Rydevik, U., Thurenus, B., Moberg, P., "Studies on the Leaching and Weathering Processes of Coal Ashes", *Water Science Technology* vol. 15, p.p. 163-191, Great Britain (1983).

Liptrot G. "Química Inorgánica Moderna", Editorial CECSA, México. (1978).

Lozano-Barraza, L., Mata, V.M., Nieto, J.M., "Informe final de la evaluación y actualización geohidrológica, Proy. Carbón II (Programa 1986-1987)", C.F.E., Departamento de Geohidrología, México, D.F., (1987).

Marquenie, J. M., Crowley, D. K., Jong, P. de "Growth and Metal Uptake of the Plant *Cyperus esculentus* and the worm *Eisenia Fetida* in a Worst-Case experiment on coal fly-ash and Rhine Sediment", *Acta Scientific and Technical Reports* V6, N4, 1988. pp 113-121, RWS-DGW, The Hague, Neth. (1988).

Mattigod, S. V., "Chemical Composition of Aqueous Extracts of Fly Ash: Ionic speciation as a Controlling Factor"., *Environ Technol Lett*, vol. 4, p.p. 485-490, (1983).

Matusiewicz, H, & Natusch, D.F., "Ion Chromatographic Determination of Soluble Anions Present in Coal Ash Leachates", *Int J Environ Anal Chem*, vol. 8, p.p. 227-233, (1980).

MICARE, S.A., "Estado Actual y Perspectivas de Producción y Consumo de la Ceniza Volante de Río Escondido", Coahuila México (1989).

Morse F.T., "Centrales Eléctricas", Editorial CECSA, p.p. 371-383, 419-512, 631-722, México (1980).

Newman M. C., Alberts J. J., Greenhut V. A., "Geochemical factors complicating the use of aufwuchs to monitor bioaccumulation of arsenic, cadmium, chromium, copper and zinc", *Water Res.*, vol. 19, No. 9, p.p. 1157-1165, Great Britain (1985).

Ott A. A., Arro H. H., Jovanovic L. J., "The Behaviour of Inorganic Matter of Solid Fuels During Combustion", Savic D., Opik J., (Editores), *Fouling and Corrosion in Steam Generators*, published by Boris Kidic Institute of Nuclear Sciences, Vinea, Yugoslavia, p.p. 9-26 (1980).

Pierce B.J., "Química de la Materia", Publicaciones Culturales de México, S.A., p.p. 719-720, México.

Reuss, M., "Comparison of Different Methods for Estimating the Leaching of Heavy Metals from Coal Combustion Waste", *Water Science Technology*, vol. 15, p.p. 193-205, Great Britain (1983)

Roy W. R., Griffin R. A., Dickerson D. R., "Chemical Characterization and Solubility", *Environmental Science and Technology*, vol.18, p.p. 734-739, U.S.A. (1984).

Roy W., "Illinois Basin Coal Ashes 1. Chemical Characterization and Solubility", *Environmental Science and Technology*, vol. 18, No. 10, p.p. 734-739, U.S.A. (1984).

Secretaría de Salud, "Diagnóstico de la Problemática del Arsenicismo en la Comarca Lagunera", Dirección de Investigación en Salud Ambiental, Réporte Interno, México, D.F., (1986).

Sharma S., Fulekar & Jayalaksmi, "Fly Ash Dynamics in soil-water systems", *Critical Reviews in Environmental Control*, vol. 19, p.p. 251-279, U.S.A. (1989)

Silberman, D. & Harris, W.R., "Determination of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Coal and Oil Fly Ashes", *Int J Environ Anal Chem*, Vol. 17, p.p. 73-83, (1984).

Theis T., "Sorpitive Behavior of Trace Metals on Fly Ash in Aqueous Systems", *Environmental Science and Technology*, vol. 11, No. 12, p.p.. 1096-1100, U.S.A. (1977).

Turner, R., "Oxidation State of Arsenic in Coal Ash Leachates", *Environ Sci Technol*, vol. 15, No. 9, p.p. 1062-1066, U.S.A. (1981).

Van Hook, R. I., "Potencial health and environmental effects of trace elements and radionuclides from increased coal utilization". *Environ Health Perspect.* 33, 227, (1979).

Verdugo, D. F. y Arciaga, M. C. "Informe Geológico de la Cuenca Carbonífera Fuentes - Río Escondido, Coahuila", en: Salas, G. P. Geología Económica de México. Fondo de Cultura Económica, México (1988).

Willard, H. H. "Métodos Instrumentales de Análisis". Editorial Continental, México (1978).

Zavala - García R., Sepúlveda-Chilo, J.E., Lozano Barraza, L., Rodríguez-Martínez, J.M., González García, R., Verdugo-Días, F., "Estudio de Contaminación en la Central Termoeléctrica José López Portillo", C.F.E., Depto. de Geohidrología y Residencia de Estudios Carboníferos de Coahuila, México (1984).