

Metodología de cálculo de la eficiencia térmica de generadores de vapor

Marcos A. Golato*, Federico J. Franck Colombres*, Gustavo Aso*, Carlos A. Correa** y Dora Paz*

RESUMEN

Se desarrolló un método matemático determinístico de procesamiento de registros experimentales, aplicable a un sistema generador de vapor-precalentador de aire en estado estacionario, que opere con uno o dos combustibles simultáneamente, para determinar la eficiencia térmica del mismo y la eficiencia con la que se oxida el combustible, como así también el rendimiento del intercambiador de calor. La mecánica de procesamiento se basa en la resolución de los balances de materia y energía sobre los diferentes equipos que conforman el sistema. Esta metodología es aplicable a aquellos generadores de vapor que empleen como combustible, bagazo, gas natural o ambos (caldera mixta). Se ilustran, como ejemplos de aplicación, los resultados del cálculo de la eficiencia térmica de diferentes generadores de vapor para cada tipo de combustible procesado, empleando para ello datos de diversos ensayos experimentales. La resolución de los balances de materia y energía en una caldera que quema bagazo, dio como resultado un rendimiento térmico de 53,2% y un índice de generación de 1,38 kg de vapor/ kg de bagazo. Para una caldera cuyo combustible es gas natural, se obtuvo un rendimiento térmico de 76,7% y un índice de generación de 9,8 kg de vapor/ Nm³ de gas natural. Para una caldera que quema en forma simultánea bagazo y gas natural, se determinó un rendimiento de 68,3% y un índice de generación de 1,87 kg de vapor/ kg de bagazo equivalente. Como validación de esta metodología, se contrastan estos valores de eficiencia con los obtenidos según el código propuesto por la American Society of Mechanical Engineers (ASME).

Palabras clave: balances, energía, calderas, rendimiento, particulado.

ABSTRACT

Methodology to calculate thermal efficiency of steam boilers

A deterministic mathematical method for processing experimental data, applied to a steam generator-air heater system in stationary state which operates with one or two fuels simultaneously, was developed to determine the thermal efficiency of the system, as well as fuel combustion and heat exchanger efficiency. The methodology is based on the resolution of matter and energy balances for each of the system components. This methodology can be applied to steam generators using bagasse, natural gas or both (mixed boilers) as fuels. Examples of thermal efficiency calculations, using data from several experimental tests on steam generators where each type of fuel processing occurs, are presented. The resolution of matter and energy balances in a boiler fired with bagasse gave a thermal efficiency of 53.2% and a rate of 1.38 kg of steam/ kg of bagasse. For a boiler fired with natural gas, a thermal efficiency of 76.7% and an index of 9.8 kg of steam/ Nm³ of natural gas, were obtained. For a boiler fired simultaneously with bagasse and natural gas, a yield of 68.3% and an index of 1.87 kg of steam/ kg of equivalent bagasse were recorded. To validate this methodology, these values were contrasted with the efficiency values obtained in accordance with the American Society of Mechanical Engineers (ASME) code.

Key words: balances, energy, boilers, yield, particulate.

* Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales, EEAOC. ingenieria@eeaoc.org.ar

** Cátedra de Balances de Masa y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, UNT.

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de la generación de vapor es producir vapor a una presión mayor a la atmosférica, de manera de aprovechar la energía que posee en tales condiciones y cubrir las necesidades de la fábrica.

El calor necesario para evaporar el agua proviene de la energía liberada en el proceso de oxidación de un combustible. Dicha liberación de energía se manifiesta en forma de calor (calor de combustión) y se transfiere al agua por mecanismos de radiación, convección y conducción.

La importancia de conocer la eficiencia térmica con que **operan los generadores de vapor**, también denominados **calderas**, radica en evaluar el grado de aprovechamiento de la energía del combustible para producir vapor. Además, se pueden cuantificar las cantidades de calor que ingresan y egresan de una caldera.

La eficiencia de una instalación puede obtenerse del balance de energías, considerando la energía aprovechada y la energía entregada:

$$\eta = 100 \cdot \frac{E_{\text{aprov}}}{E_{\text{ent}}} = 100 \cdot \frac{E_{\text{ent}} - \text{Pérd.}}{E_{\text{ent}}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

E_{aprov} : energía aprovechada por el fluido de trabajo.

E_{ent} : energía entregada al sistema.

Pérd.: pérdidas.

En este método, la energía entregada al sistema se considerará como la energía liberada por el combustible (basada en el poder calorífico inferior del combustible) y los créditos de energía que ingresan al sistema (calor sensible del aire, agua y combustible). La decisión de adoptar el poder calorífico inferior, y no el superior, se debe a que en las calderas ensayadas el agua escapa por la chimenea en estado gaseoso, sin entregar su calor de condensación.

La Ecuación 1 propone dos alternativas para la determinación de la eficiencia térmica: el **Método directo** y el **método indirecto**.

En el **método directo**, la eficiencia η se define como la relación de la energía aprovechada respecto de la energía entregada, expresada como un porcentaje (Kohan, 2000; Rein, 2007); la energía aprovechada es la que produce el cambio de estado en el agua, y la entregada se considera como la suma de la energía química del combustible más los créditos, es decir:

$$\eta = 100 \cdot \frac{E_{\text{aprov}}}{E_{\text{ent}}} = 100 \cdot \frac{V \cdot (H_V - i_{AG})}{C \cdot \text{PCI} + \text{Créd.}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

V: flujo másico del vapor producido.

H_V : entalpía específica del vapor producido.

i_{AG} : entalpía específica del agua de alimentación.

C: flujo másico del combustible quemado.

PCI: poder calorífico inferior del combustible quemado.

Créd.: créditos de energía (calor sensible del aire de combustión, el agua de alimentación y el combustible).

Desafortunadamente, no es un ejercicio simple determinar la eficiencia de forma directa, particularmente en el caso de una caldera que quema bagazo. La dificultad radica en la medición del flujo másico del combustible a ser quemado. Debido a la naturaleza del combustible (bagazo), en el mercado no se encuentran medidores fiables para efectuar esta determinación.

La segunda alternativa es el **método indirecto**. Se denomina también método de las pérdidas y se basa en tabular las pérdidas (Kohan, 2000). El rendimiento se determina así por:

$$\eta = 100 \cdot \frac{E_{\text{ent}} - \text{Pérd.}}{E_{\text{ent}}} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\text{Pérd.} = \sum_{i=1}^{i=7} \text{pérdidas } i \quad \text{Ec. 4}$$

Este método requiere medir la concentración de los componentes de los gases de combustión, efectuar un análisis del combustible y medir su caudal en el caso de aplicar el método completo. Requiere además, el cálculo de las pérdidas, posibilitando el incremento de la eficiencia mediante la reducción de las pérdidas identificables. Su desventaja radica en la necesidad de recopilar una gran diversidad de datos experimentales y de efectuar laboriosos cálculos posteriores.

En el mercado, se hallan disponibles diversos simuladores (ICIDCA, 2004) para determinar el rendimiento de generadores de vapor, pero generalmente presentan inconvenientes, tales como elevados costos y la necesidad de información que es difícil de obtener en la industria, tal como sucede con aquella relativa al caudal de combustible, especialmente cuando se trata de biomásas.

El objetivo de este trabajo es presentar la metodología que emplea la Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales de la Estación Experimental Agroindustrial "Obispo Colombres" (EEAOC) para la determinación de la eficiencia térmica, entre otras variables, de generadores de vapor empleados en la industria azucarera. Se desarrolló un método matemático, determinístico, basado en los balances de masa y energía en calderas en estado estacionario, que operan con uno o con dos combustibles simultáneamente (bagazo, gas natural o combinaciones de ambos). Esta metodología permite determinar el rendimiento del generador, tanto en los casos en que se conoce la cantidad de combustible que alimenta al generador, como en aquellos donde no se la conoce, ya sea operando como combustible único o en una combinación con

otro combustible, donde sí se conoce la cantidad del segundo. El rendimiento del generador de vapor se obtiene aplicando el método directo. Para ello, es necesario cuantificar el caudal de combustible mediante un balance de carbono, partiendo del valor medido del caudal de gases secos en la chimenea del generador.

MATERIALES Y MÉTODOS

Características de los sistemas ensayados

A partir de ensayos de mediciones de las características de operación de las calderas, se evaluó la eficiencia de generación de vapor en tres unidades que utilizan diferentes combustibles:

- A) bagazo.
- B) gas natural.
- C) bagazo y gas natural simultáneos (caldera mixta).

La primera caldera es del tipo acuotubular con grilla volcable, para la combustión de bagazo en capa. Posee una superficie de calefacción de 2660 m², con una producción nominal de 80 t/h a una presión manométrica de 18 kg/cm² y una temperatura de vapor de 330°C. Esta caldera opera con un precalentador de aire (ICQ) de 2571 m² de superficie, un sistema de inyección de aire secundario frío para favorecer la turbulencia en el interior del hogar ("overfire"), un lavador de gases (scrubber), y carece de economizador.

En la Figura 1 se observa un esquema básico de la caldera bagacera, en el cual se indican los puntos de medición y muestreo de las variables características de operación.

En la Tabla 1 se detallan, para cada punto de medi-

ción, las respectivas variables medidas en fábrica y determinadas en laboratorio, necesarias para la resolución de los balances de masa y energía para una caldera que quema únicamente bagazo.

La segunda caldera ensayada quema gas natural y es del tipo compacta acuotubular de 450 m² de superficie, con una producción nominal de 48 t/h a una presión manométrica de 18 kg/cm² y una temperatura de vapor de 320°C. La instalación no dispone de precalentador de aire, economizador, ni lavador de gases. El agua de alimentación proviene del sistema de recuperación de condensados de la fábrica.

En el esquema de la Figura 2, se indican los puntos de medición de las variables características de operación.

En la Tabla 2 se detallan, para cada punto de medición, las variables medidas en fábricas y las determinadas en laboratorio, necesarias para la resolución de los balances de masa y energía para una caldera con gas natural.

El tercer caso corresponde a la misma caldera del primer ensayo, con la diferencia de que en esta oportunidad la misma procesa dos tipos de combustibles simultáneamente, bagazo y gas natural, y se incluye un punto más de medición, que es el caudal de gas natural (combustible adicional) en Nm³/h.

Se efectuaron seis lecturas de los parámetros evaluados durante las mediciones, completando un total de cinco ensayos en cada caldera, con una duración de 30 a 40 minutos por ensayo.

Para el análisis estadístico de los registros experimentales, se utilizó la desviación estándar como paráme-

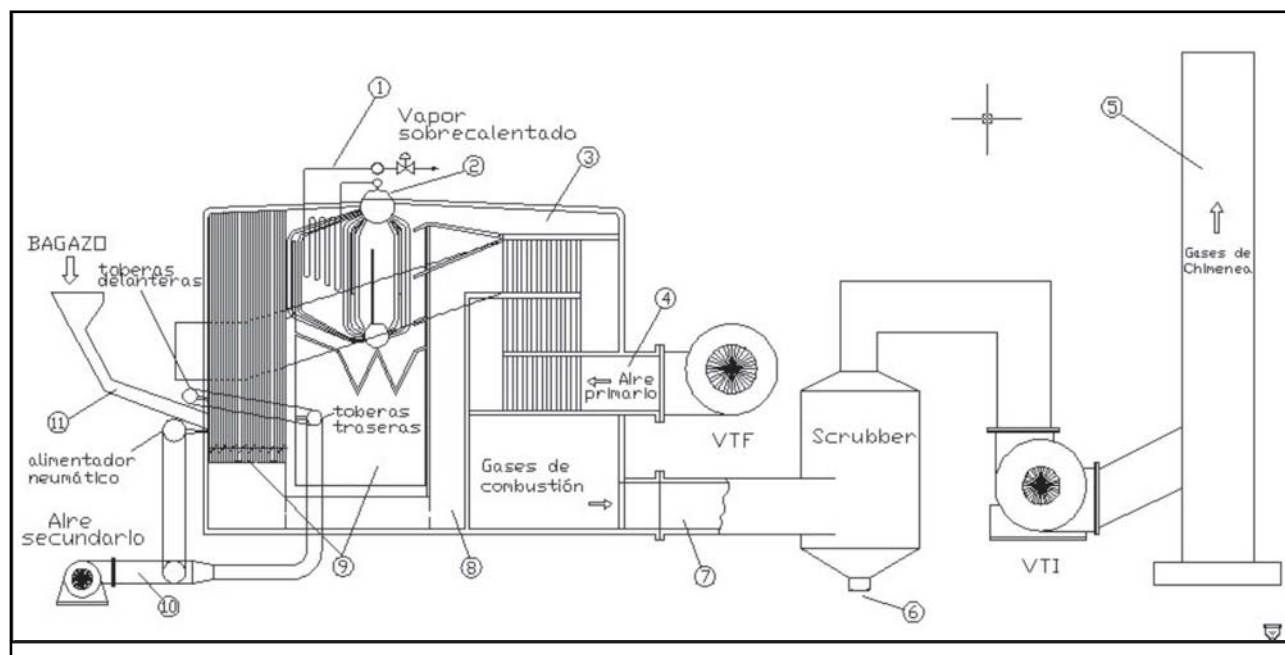


Figura 1. Generador de vapor para bagazo del tipo acuotubular, con la indicación de los puntos de medición.

Tabla 1. Variables de medición características de un generador de vapor con bagazo.

Punto de medición	Denominación	Variables medidas
1	Salida de vapor de la caldera	Caudal de vapor (t/h) Temperatura de vapor sobrecalentado (°C) Presión de vapor sobrecalentado (kg/cm ²)
2	Domo	Caudal de agua de alimentación (m ³ /h) Temperatura del agua de alimentación (°C) Concentración de O ₂ , CO ₂ y CO (%) en gases secos
3	Entrada de gases al precalentador de aire	Factor de dilución Temperatura de los gases de combustión (°C)
4	Entrada del aire primario frío al precalentador	Temperatura del aire primario frío (°C) Concentración de O ₂ , CO ₂ y CO (%) en gases secos
5	Salida de gases por chimenea	Caudal de gases secos de chimenea (m ³ /h) Humedad de gases de chimenea Temperatura de gases (°C) Emisión de material particulado (kg/h)
6	Salida de agua scrubber (lavador de gases)	Caudal de agua de salida (kg/h) Contenido de carbono en el agua (kg C/kg agua)
7	Salida de gases del precalentador de aire	Factor de dilución Temperatura de los gases de combustión (°C)
8	Salida del aire primario caliente del precalentador	Temperatura del aire caliente (°C)
9	Cenizas	Contenido de carbono (kg C/kg cenizas)
10	Entrada de aire secundario	Temperatura del aire (°C)
11	Boca de alimentación de bagazo	Temperatura (°C) Humedad (%) Cantidad de cenizas (%)

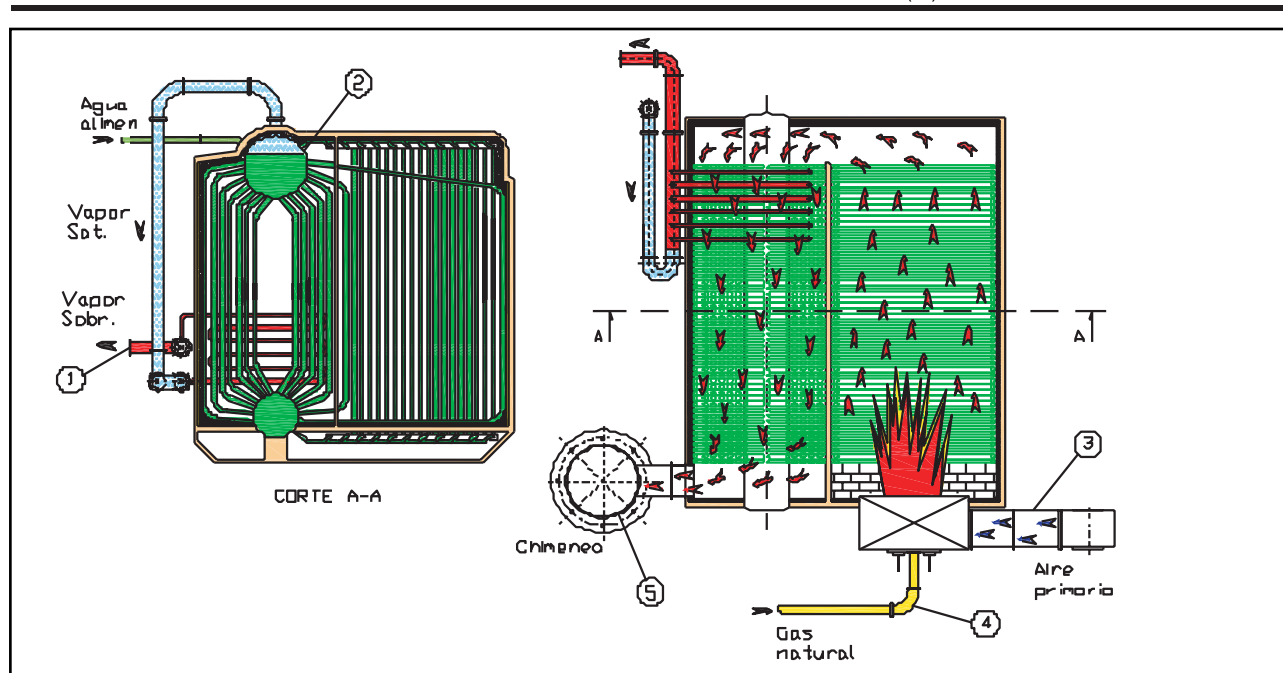


Figura 2. Esquema de la caldera compacta acuotubular para gas natural con la indicación de los puntos de medición. A) Corte seccional de la caldera. B) Corte longitudinal (vista de planta).

Tabla 2. Puntos de medición característicos de una caldera de vapor compacta a gas natural.

Punto de medición	Denominación	Variables medidas
1	Salida de vapor de la caldera	Caudal de vapor (t/h)
		Temperatura de vapor sobrecalentado (°C)
		Presión de vapor sobrecalentado (kg/cm ²)
2	Domo	Caudal de agua de alimentación (m ³ /h)
		Temperatura de agua de alimentación (°C)
3	Aire primario de combustión	Temperatura del aire (°C)
4	Entrada de combustible (gas natural)	Caudal de gas natural (Nm ³ /h)
		Caudal de gases de chimenea (m ³ /h)
5	Salida de gases por chimenea	Concentración de O ₂ , CO ₂ y CO (%) en gases
		Factor de dilución
		Temperatura de los gases de combustión (°C)
		Emisión de material particulado (kg/h)

tro de dispersión de los valores, empleándose la hoja de cálculo EXCEL 2000 (Fylstra *et al.*, 1998). Como valor comparativo, se ha definido la desviación estándar porcentual relativa al valor promedio, como:

$$CV\% = \frac{\text{Desv.est.}}{VP} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

Desv. est.: desviación estándar de las mediciones.

VP: promedio de los valores medidos.

Instrumentos y equipos utilizados

Los ensayos de medición en calderas se desarrollaron cuando las mismas se encontraban en condiciones estables de operación.

En todos los casos, las variables de los puntos de medición se obtuvieron de los instrumentos instalados en la planta de calderas, empleando instrumental portátil perteneciente al Laboratorio de Mediciones Industriales de la EEAOC.

Para determinar la concentración porcentual de CO₂, O₂ y CO en gases secos, se utilizó un analizador electrónico de gases de combustión marca TESTO, modelo 454, con rango de 0 a 25 %vol y resolución de 0,1 %vol para el O₂ y rango de 0 a 10.000 ppm y resolución de 1 ppm para el CO, resultando el CO₂ obtenido por cálculo. Este instrumento determina además, el factor de dilución (por cálculo) en función del tipo de combustible seleccionado, y la temperatura de los gases con rango de -40 a 1200 °C (Golato *et al.*, 2005), practicándose estas mediciones a la entrada y a la salida del precalentador de aire y en la chimenea.

Si los valores del factor de dilución presentan diferencias significativas entre la entrada y la salida del precalentador de aire, se evidencia una infiltración de aire. El aire infiltrado es

el que ingresa entre estos dos puntos de medición, resultando incierto el lugar específico de entrada.

La medición del flujo de gases secos y de la emisión de material particulado efluente por chimenea, se efectuó con un equipo de muestreo de partículas isocinético, marca Enviromental Supply Co., modelo C-5000. El mencionado muestreo de partículas se realizó según el método N° 5 de la Agencia de Protección del Medioambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA, 1970). La cantidad de material particulado se determinó por gravimetría con una balanza analítica marca OHAUS Explorer Pro, modelo EP214C, cuyo rango va de 0 a 200 g y cuya apreciación es de 0,0001 g.

La temperatura del aire caliente a la salida del precalentador de aire, se midió con una termoresistencia tipo Pt-100, con cabezal de conexión normalizado, cable de extensión compensado y rango de trabajo de 0 a 400°C. Se empleó para la lectura de la temperatura, un termómetro digital múltiple de seis canales, marca IEA, de resolución de 1°C y escala de 50 a 500°C.

Para la determinación de humedad y cenizas del bagazo, se tomaron muestras de las bocas de alimentación de la caldera y se procesaron en los laboratorios de la EEAOC. La humedad del bagazo se determinó por desecación en estufa a 105°C, hasta obtener un peso constante. Los valores del contenido de cenizas se obtuvieron por incineración total en mufla computarizada a 550°C.

Para la determinación del contenido de carbono en las cenizas, se tomaron muestras de las mismas y fueron colocadas en una mufla a 600 °C durante cinco horas hasta su incineración total. Luego por gravimetría, se determinó el peso de carbono. En la determinación, se ha supuesto que todo el material orgánico quemado es carbono.

El contenido de carbono a la salida del filtro húmedo (scrubber), se determinó tomando una muestra del agua de lavado de los gases a la salida del equipo; con la utilización de

conos de precipitación se separaron los sólidos del agua, determinando su concentración en forma directa. Por otro lado, se determinó el contenido de cenizas por incineración total de la muestra de sólidos recuperados en los mencionados conos de precipitación. Luego por gravimetría, se obtuvo la correspondiente cantidad de carbono, considerando también como único material orgánico a este elemento.

Por otro lado, se midió el flujo del agua de lavado que ingresa al scrubber y con la concentración de sólidos en el agua de salida, se determinó la cantidad de partículas retenidas en este medio. Para la medición del flujo de agua, se utilizó un caudalímetro ultrasónico portátil de tiempo de tránsito, marca FLEXIM, modelo FLUXUS ADM 6725, para rangos de velocidades de flujos de 0,01 a 25 m/s y con una resolución de 0,025 cm y exactitud de $\pm 1\%$.

En el ensayo de la caldera a gas natural y mixta, la medición que se adiciona es la del caudal de gas natural, determinado con los instrumentos instalados en línea.

Es de gran importancia la localización de los puntos de medición y muestreo. Para la medición de temperatura y el análisis de los gases de combustión, se tuvo la precaución de elegir zonas turbulentas y estancas, evitando posibles infiltraciones de aire en el sector de la medición.

Para las mediciones del flujo de gases, los puntos de muestreos se situaron aguas arriba de las perturbaciones (registros, codos, placas, estrechamientos, etc.), a una distancia mínima de 2 D para conductos circulares, siendo D el diámetro del ducto, y a L/4 del perímetro para conductos rectangulares, siendo L la distancia del lado menor del conducto (según lo indicado en una publicación inédita de la Comisión Nacional de Energía de Cuba).

Respecto a la cantidad de orificios para el punto de muestreo, se tuvo en cuenta el tamaño del conducto conside-

rado, según la Tabla 3.

La Tabla 3 fue estructurada en base a la experiencia recogida por personal técnico del Laboratorio de Mediciones Industriales de la EEAOC y a recomendaciones de la CNE de Cuba.

Fundamentos del método de cálculo

La Figura 3 representa en diagrama de bloques, un sistema general de un generador de vapor, donde pueden observarse las corrientes que ingresan y egresan del mismo. Se muestra la entrada de bagazo y gas natural al hogar de la caldera, la entrada de aire primario caliente de combustión proveniente del precalentador de aire (ICQ), la entrada de agua y la correspondiente salida de vapor del generador. Además se observa el ingreso de aire adicional, que está compuesto por el aire secundario (formado por aire de turbulencia y aire de los esparcidores neumáticos que ayudan a distribuir el bagazo sobre la parrilla) y el aire espurio (originado por ingresos no deseados, en diferentes zonas del hogar).

Pueden existir variantes al esquema de la Figura 3, tales como el precalentamiento del aire secundario que se introduce en el hogar y los sistemas de inyección de vapor seco, con el fin de aumentar la turbulencia y facilitar la combustión, en mejora de la eficiencia en la generación de vapor (Golato *et al.*, 2005).

La metodología de este trabajo permite considerar que la caldera es mixta, es decir que puede utilizar uno o dos tipos de combustibles: bagazo y/o gas natural. En caso de que la caldera utilice bagazo o gas natural exclusivamente, se omite el término del combustible no utilizado.

Para los cálculos, se adoptó la composición elemental del bagazo propuesta por Hugot (1963), pero corregida en proporción a la cantidad promedio de cenizas presentes,

Tabla 3. Cantidad de orificios convenientes para el muestreo de un punto de medición, en función de la forma del conducto.

Forma		Tamaño	Cantidad de orificios	
Conducto	Circular	Pequeño	Hasta 203,2 mm (8")	1 (uno)
		Mediano	De 203,2 a 304,8 mm (8" a 12")	2 (dos) a 90°
		Grande	De 304,8 a 508 mm (12" a 20")	3 (tres) a 120°
			> 508 mm (20")	4 (cuatro) a 90°
	Rectangular	Pequeño	Hasta 203,2 mm (8") de diámetro equivalente	1 (uno) a L/2
		Mediano	De 304,8 a 508 mm (20") de diámetro equivalente (12" a 20")	2 (dos) a L/3 y 2/3L
		Grande	> 508 mm (20") de diámetro equivalente	3 (tres) a L/6, L/2 y 5/6L

Tabla 4. Composición elemental del bagazo.

Composición propuesta por Hugot (%)		Composición corregida (%)
C	47,0	45,00
H ₂	6,5	6,20
O ₂	44,0	42,20
cenizas	2,5	6,55

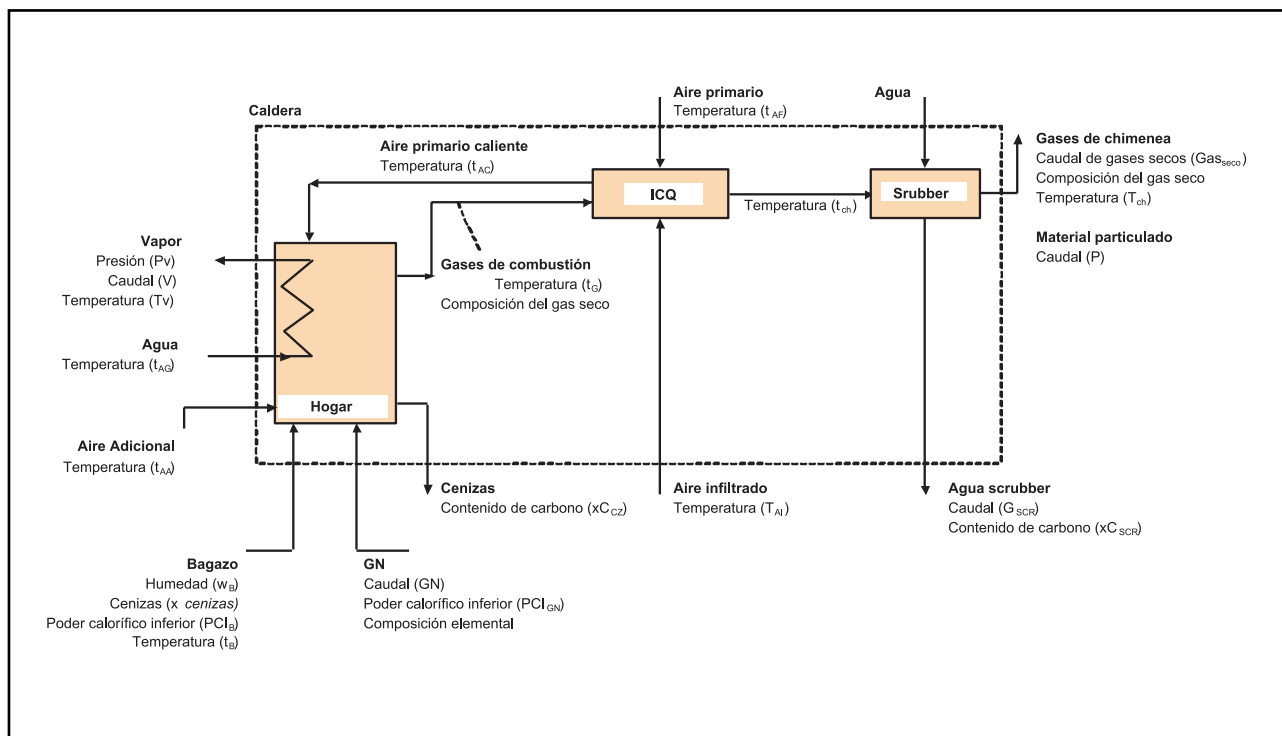


Figura 3. Diagrama de un generador de vapor con los datos de entrada necesarios, mostrando los centros de balances: hogar, precalentador de aire (ICQ), scrubber y caldera (enmarcada en líneas de trazo).

determinadas experimentalmente en los ensayos de laboratorio (Tabla 4).

La Tabla 5 detalla la composición del gas natural (GN) utilizada en los cálculos, provista por la empresa comercializadora de gas natural en Tucumán.

Los datos de entrada son los identificados en la Figura 3.

Tabla 5. Composición molecular del GN.

Composición elemental GN (%)	
N ₂	0,66
CO ₂	2,22
CH ₄	90,39
C ₂ H ₆	5,35
C ₃ H ₈	0,89
C ₄ H ₁₀	0,33
C ₅ H ₁₂	0,11
C ₆ H ₁₄	0,05

Las ecuaciones se obtienen de los siguientes balances: tres balances de masa en el hogar (carbono, hidrógeno, oxígeno); un balance de masa en el ICQ, que incluye la entrada de aire infiltrado; balance de energía en la caldera; balance de energía en el ICQ; balance de energía en el hogar y balance de materia en el scrubber. Se llega a un total de ocho ecuaciones de balance.

Las incógnitas del sistema, son:

1. Caudal de bagazo que ingresa al hogar (B).
2. Caudal de agua en los gases.

3. Caudal de aire total (aire total): aire primario frío + aire secundario;

4. Caudal de aire infiltrado.

5. Rendimiento energético del sistema de generación de vapor ($\eta_{caldera}$).

6. Rendimiento energético del calentador de aire (η_{icq}).

7. Rendimiento energético del horno o eficiencia de la combustión (η_{horno}).

8. Carbono que acompaña a los gases antes del scrubber.

El grado de libertad del sistema es nulo, por lo tanto está completamente especificado.

A continuación, se detallan las ecuaciones de balance formuladas:

$$NC_{GN} + NC_B - NC_{CZ} = NC_{GS} + NC_{SCR} + NP_{CH} \quad \text{Ec. 6}$$

$$NC_{GN} = GN \cdot (CO_2 + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6 + 3 \cdot C_3H_8 + 4 \cdot C_4H_{10} + 5 \cdot C_5H_{12} + 6 \cdot C_6H_{14})_{GN}$$

$$NC_B = B \cdot (1 - w_B) \cdot \frac{C_B}{PM_C}$$

$$NC_{CZ} = B \cdot (1 - w_B) \cdot \frac{C_{CZ} \cdot CZ}{PM_C}$$

$$NC_{GS} = \frac{Gas_{seco}}{PM_{Gas\ seco}} \cdot (CO_2 + CO)_{gas\ seco}$$

$$NC_{SCR} = \frac{C_{SCR} \cdot G_{SCR}}{PM_C}$$

Ecuaciones de balance

1) Balance de carbono en el sistema:

Donde:

NC_B : átomos de carbono por hora en el bagazo consumido.

NC_{GN} : átomos de carbono por hora en el gas natural consumido.

NC_{CZ} : átomos de carbono por hora en la ceniza.

NC_{SCR} : átomos de carbono por hora en el agua a la salida del scrubber.

NP_{CH} : átomos de carbono por hora en la chimenea (se asume el material particulado como carbono).

NC_{GS} : átomos de carbono por hora en los gases secos.

GN : caudal de gas natural consumido (kmoles/h)

$CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}$: fracciones en volumen del GN (Tabla 5).

B : caudal de bagazo consumido (kg/h).

w_B : humedad del bagazo (%), base húmeda.

C_B : composición de carbono en bagazo seco (% en peso) (Tabla 4).

PM_C : masa atómica del carbono (12 kg/kátomo).

Gas_{seco} : caudal de gases secos de chimenea (kg/h), valor medido.

$PM_{Gas\ seco}$: peso molecular de los gases secos.

$(CO_2, CO)_{gas\ seco}$: fracción de volumen del CO_2 y CO en gases secos (Tabla 6).

C_{CZ} : contenido de carbono no quemado en la ceniza (porcentaje en peso referido a inorgánicos únicamente).

CZ : contenido de ceniza (inorgánicos) en el combustible (%) (Tabla 4).

C_{SCR} : contenido de particulado (carbono) en el agua de salida del scrubber (kg/kg agua).

G_{SCR} : caudal de agua a la salida del scrubber (kg agua/h).

De este balance se obtiene el caudal de bagazo quemado.

2) Balance de material particulado en el scrubber:

$$P_T = P_{SCR} + P_{CH}$$

Ec. 7

Donde:

P_T : caudal material particulado total (kg/h) a la entrada de gases en el scrubber.

P_{SCR} : flujo de material particulado del agua de salida del scrubber (kg/h).

P_{CH} : emisión de material particulado (kg/h) que acompaña a los gases de la chimenea.

De este balance se determina P_T .

3) Balance de hidrógeno en el hogar:

$$NH_{GN} + NH_B = NH_{GCh}$$

Ec. 8

$$NH_{GN} = GN \cdot (4 \cdot CH_4 + 6 \cdot C_2H_6 + 8 \cdot C_3H_8 + 10 \cdot C_4H_{10} + 12 \cdot C_5H_{12} + 14 \cdot C_6H_{14})_{GN}$$

$$NH_B = B \cdot \left[(1 - w_B) \cdot \frac{H_B}{PM_H} + 2 \cdot \frac{w_B}{PM_{H_2O}} \right]$$

$$NH_{GCh} = Agua_{gases} \cdot \frac{2}{PM_{H_2O}}$$

Donde:

NH_{GN} : átomos de hidrógeno por hora en el gas natural.

NH_B : átomos de hidrógeno por hora en el bagazo húmedo.

NH_{GCh} : átomos de hidrógeno por hora en los gases de chimenea.

H_B : composición de hidrógeno en bagazo seco (porcentaje en peso) (Tabla 4).

PM_H : masa atómica del hidrógeno (1 kg/kátomo).

PM_{H_2O} : masa molar del agua (18 kg/kmol).

$Agua_{gases}$: flujo de agua en los gases de chimenea (kg/h).

De este balance se obtiene el caudal de agua en los gases de chimenea ($Agua_{gases}$).

4) Balance de oxígeno:

$$NO_{GN} + NO_B + NO_{aire} = NO_{GS} + NO_{agua}$$

Ec. 9

$$NO_{GN} = GN \cdot 2 \cdot (CO_2)_{GN}$$

$$NO_B = B \cdot \left[(1 - w_B) \cdot \frac{O}{PM_O} + \frac{w_B}{PM_{H_2O}} \right]$$

$$NO_{GS} = \frac{Gas_{seco}}{PM_{Gas\ seco}} \cdot (2 \cdot O_2 + CO + 2 \cdot CO_2)_{gas\ seco}$$

$$NO_{agua} = \frac{Agua_{gases}}{PM_{H_2O}}$$

Donde:

NO_{GN} : átomos de oxígeno por hora, contenidos en el gas natural.

NO_B : átomos de oxígeno por hora en el bagazo húmedo.

NO_{aire} : átomos de oxígeno por hora del aire total.

NO_{GS} : átomos de oxígeno por hora en los gases secos.

NO_{agua} : átomos de oxígeno por hora del agua contenida en los gases (la cual se obtiene del balance de hidrógeno).

$(CO_2)_{GN}$: dióxido de carbono del gas natural.

O: composición de oxígeno en bagazo seco (porcentaje en peso) (Tabla 4).

$(O_2, CO, CO_2)_{gas\ seco}$: composición del O_2 , CO y CO_2 de gases secos (Tabla 6).

De este balance se obtiene el oxígeno del aire total (O_{aire}) y, con este y la composición del aire, se obtiene el caudal de aire total.

5) Balance de masa en el ICQ:

$$Gases_{ent\ ICQ} + Aire_{INF} = Gases_{sal\ ICQ} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

$Gases_{ent\ ICQ}$: gases a la entrada del precalentador de aire (kg/h).

$Aire_{INF}$: aire infiltrado (kg/h).

$Gases_{sal\ ICQ}$: gases a la salida del precalentador (kg/h).

De este balance, se obtiene el caudal de aire infiltrado.

6) Balance de energía en la caldera:

$$V \cdot (H_v - i_{AG}) = \eta \cdot (PCI \cdot G_{comb} + Créd.) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

V: producción de vapor (kg/h).

H_v : entalpía específica del vapor sobrecalentado, en función de la temperatura del vapor (T_v) y de la presión de vapor (pv) (kJ/kg) (de tablas de vapor).

i_{AG} : entalpía específica del agua de alimentación, en función de la temperatura del agua de alimentación (t_{AG}) (kJ/kg) (de tablas de vapor).

η : rendimiento térmico de la caldera.

PCI: poder calorífico inferior del combustible (kJ/kg).

G_{comb} : caudal de combustible (kg/h) o (Nm^3/h) ó ($kg_{equivalente}/h$).

Créd.: créditos de energía (calor sensible del aire de combustión, el agua de alimentación y el combustible).

Con esta ecuación se determina el rendimiento térmico de la caldera (η).

7) Balance de energía en el ICQ:

$$Q = Aire_{primario} \cdot Cp_{aire} \cdot (t_{AC} - t_{AF}) + [Gases_{húmedos} \cdot Cp_{gases} \cdot (t_G - t_{ch})] \eta_{ICQ} \quad \text{Ec. 12}$$

$$Gases_{húmedos} = Gases_{seco} + Agua_{gases} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

Q: calor de transferencia (kJ/h).

Aire primario= caudal de aire primario (kg/h).

Cp_{aire} : calor específico del aire (1 kJ/kg°C).

t_{AC} : temperatura del aire caliente (°C).

t_{AF} : temperatura del aire frío (°C).

Cp_{gases} : calor específico medio de los gases húmedos de combustión (se adopta 1,67 kJ/kg°C).

t_G : temperatura de los gases a la entrada del ICQ (°C).

t_{ch} : temperatura de los gases a la salida del ICQ (°C) (en el caso de la caldera a gas natural, t_{G1} coincide con la temperatura de los gases de chimenea t_{ch}).

η_{ICQ} : rendimiento del intercambiador de calor.

$Gases_{húmedos}$: caudal de gases húmedos (kg/h).

De aquí se obtiene el rendimiento del ICQ.

8) Balance de energía en el hogar:

$$\eta_{horno} \cdot (E_{GN} + E_B + E_{A1^o} + E_{AA} + E_V + E_{g\ comb} + E_{RyC} + E_{CZ}) = \quad \text{Ec. 14}$$

$$E_{GN} = GN \cdot PCI_{GN} + Cp_{GN} \cdot (t_{GN} - t_{ref})$$

$$E_B = B \cdot [PCI_B + Cp_B \cdot (t_B - t_{ref})]$$

$$E_{A1^o} = Aire_{primario} \cdot Cp_{aire} \cdot (t_{AC} - t_{ref})$$

$$E_{AA} = Aire_{adicional} \cdot Cp_{aire} \cdot (t_{AA} - t_{ref})$$

$$E_V = V \cdot (H_v - i_{AG})$$

$$E_{g\ comb} = Gases_{comb} \cdot Cp_{gases} \cdot (t_G - t_{ref})$$

Donde:

η_{horno} : rendimiento del horno (eficiencia con la que se quema el combustible).

E_{GN} : energía entregada por la combustión del gas natural (kJ/h).

E_B : energía entregada por la combustión del bagazo (kJ/h).

E_{A1^o} : energía entregada por el aire primario (kJ/h).

E_{AA} : energía entregada por el aire adicional (kJ/h).

E_V : energía del vapor producido (kJ/h).

$E_{g\ comb}$: energía de los gases de combustión (kJ/h).

PCI_{GN} : poder calorífico inferior del gas natural (8.400 kJ/kg) (según informe provisto por técnicos de la empresa que suministra el gas combustible).

PCI_B : poder calorífico inferior del bagazo (kJ/kg),

que incluye la energía para evaporar la humedad del bagazo (Hugot, 1963).

C_{PB} : calor específico del bagazo (kJ/kg°C).

t_B : temperatura del bagazo al ingresar a la caldera (°C).

t_{ref} : temperatura de referencia (°C) (se tomó como temperatura de referencia 0 °C).

Aire adicional: caudal de aire adicional, definido como la suma del aire secundario más el aire espurio; se adopta un valor del 10% del aire total (kg/h) (Golato *et al.*, 2005).

t_{AA} : temperatura del aire adicional (°C).

V : producción de vapor (kg/h).

H_v : entalpía específica del vapor sobrecalentado, en función de T_v y p_v (kJ/kg) (de tablas de vapor).

i_{AG} : entalpía específica del agua de alimentación, en función de la temperatura del agua de alimentación (t_{AG}) (kJ/kg) (de tablas de vapor).

E_{CZ} : calor sensible de la ceniza (kJ/h).

E_{RYC} : calor perdido por radiación y convección (kJ/h); se obtiene de FIG. 8 del código ASME 1964 (ASME, 1964).

De este balance se obtiene el rendimiento del horno (eficiencia de la combustión).

Se incorporan también las siguientes ecuaciones complementarias:

1) Para el cálculo del exceso de aire:

$$\text{exceso de aire} = \frac{100 \times (O_2 - CO_2)}{0,2682N_2 - (O_2 - CO_2)} \quad \text{Ec. 15}$$

2) Para el cálculo del factor de dilución:

$$\lambda = 1 + \text{exceso de aire} \quad \text{Ec. 16}$$

3) Para el cálculo del coeficiente global de transmisión de calor en el calentador de aire:

$$Q = U \cdot A_{ICQ} \cdot \Delta T_{mlog} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

Q : calor de transferencia (kJ/h) de Ecuación 12, que incluye las pérdidas de calor al ambiente.

A_{ICQ} : superficie de transferencia de calor del ICQ.

ΔT_{mlog} : variación de temperatura media logarítmica.

Como validación de esta metodología, se contrastó el valor del rendimiento con el obtenido aplicando el método directo del código ASME (ASME, 1964).

Para aplicar el código ASME, se utilizó la tabla "ASME Test Form for Abbreviated Efficiency Test", indicada en esta norma. El código trabaja con valores referidos a la unidad de combustible (por libras de combustible húmedo)

y el rendimiento está referido al poder calorífico superior. Las ecuaciones necesarias son las siguientes:

$$1) \quad \text{carbón quemado por lb de combustible} = \frac{C_B}{100} - \frac{CZ \times \text{Btu por Lb de cenizas}}{14.500} \quad \text{Ec. 18}$$

Con:

$$\text{cenizas por lb de combustible} = \frac{C_B}{100} - \frac{CZ \times \text{Btu por Lb de cenizas}}{14.500}$$

Donde:

C_B : carbono del combustible.

CZ : cenizas.

$$2) \quad \text{gases secos por lb de combustible} = \frac{11CO_2 + 8O_2 + 7(N_2 + CO)}{3(CO_2 + CO)} \times \frac{\text{lb carbono quemado}}{\text{lb comb} + \frac{3}{8}S} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

CO_2 : fracción de volumen del dióxido de carbono de los gases secos.

O_2 : fracción de volumen del oxígeno de los gases secos.

N_2 : fracción de volumen del nitrógeno de los gases secos.

S : Lb de azufre por Lb de combustible.

$$3) \quad \text{exceso de aire} = \frac{100 \times (O_2 - CO_2)}{0,2682N_2 - (O_2 - CO_2)} \quad \text{Ec. 20}$$

$$4) \quad \text{eficiencia} = \frac{\text{output}}{\text{input}} \times 100 \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

output: energía aprovechada por el fluido de trabajo definida como: $\text{output} = V \cdot (H_v - i_{AG})$.

input: energía entregada definida de la siguiente forma: $\text{input} = PCS \cdot G_{comb}$.

A estas, se agregan dos ecuaciones complementarias:

1) Ecuación para determinar la cantidad de bagazo, la cual se infiere con el caudal de gases secos medidos y la relación gases secos por combustible (Ecuación 13) de la siguiente forma:

$$\text{lb de combustible} = \frac{\text{gases secos medidos [lb de gases]}}{\text{gases secos calculados [lb de gases / lb de combustible]}}$$

Ec. 22

2) Para referir a PCI el valor del rendimiento calculado con el código ASME (referido a PCS) (ASME, 1964):

$$\eta_i = \eta_s \times \frac{PCS}{PCI} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

η_i : eficiencia referida a PCI.

η_s : eficiencia referida a PCS.

Tabla 6. Valores promedio, desviación estándar y coeficiente de variación porcentual de las variables medidas en cada caldera.

A) Caldera con bagazo.

Variables medidas	Promedio	Desv. est.	CV (%)
V (kg/h)	50.280	3.100	6,17
pv (ata)	17,4	0,548	3,15
Tv (°C)	311,27	18,425	5,92
CO ₂ (%)	11,38	0,076	0,67
O ₂ (%)	8,62	0,076	0,88
CO (%)	0,03	0,005	16,79
P _{CH} (kg/h)	17,39	2,5	14,37
G _{SCR} (kg/h)	60.336	5.430	9,00
C _{SCR} (g/kg)	8	0,5	6,25
λ Entrada	1,72	0,046	2,68
Gases secos (kg/h)	162.585	6.721	3,55
C _{CZ}	0,003	0,0003	10,00
Tgas (°C)	304,2	11,426	3,76
tch (°C)	182,4	0,943	0,52
taf (°C)	25,1	2,205	8,78
tac (°C)	205,6	1,608	0,78
tag (°C)	106,34	2,25	2,11

B) Caldera con gas natural.

Variables medidas	Promedio	Desv. est.	CV (%)
V (kg/h)	22.200	462	2,08
pv (ata)	17,5	0,071	0,4
Tv (°C)	316,9	4,176	1,32
CO ₂ (%)	11,01	0,619	5,63
O ₂ (%)	1,8	0,076	4,2
CO (%)	0,015	0,001	7,4
P _{CH} (kg/h)	desp	-	-
λ Entrada	1,08	0,038	3,51
Gases secos (kg/h)	29.241	1.269	3,9
Tgas (°C)	316,9	4,43	1,4
taf (°C)	35,9	0,339	0,94
tag (°C)	106,8	1,614	1,51
GN (Nm ³ /h)	2156,00	84,637	3,93

C) Caldera con mezcla de bagazo y gas natural.

Variables medidas	Promedio	Desv. est.	CV (%)
V (kg/h)	52.112	5.130	9,84
pv (ata)	18,8	0,609	3,24
Tv (°C)	315,8	2,395	0,76
CO ₂ (%)	11,6	0,339	2,92
O ₂ (%)	8,5	0,235	2,76
CO (%)	0,6	0,079	13,18
P _{CH} (kg/h)	13,59	1,41	10,38
G _{SCR} (kg/h)	59.408	3.209	5,40
C _{SCR} (g/kg)	6,25	0,4	3,08
λ Entrada	2,3	0,18	8,13
Gases secos (kg/h)	115.062	2.201	1,58
C _{CZ}	0,003	0,00026	8,81
Tgas (°C)	271,3	2,614	0,96
tch (°C)	157,6	1,977	1,25
taf (°C)	25,8	2,454	9,51
tac (°C)	211,5	4,413	2,09
tag (°C)	106,8	4,055	3,80
GN (Nm ³ /h)	497,50	50,563	10,16

RESULTADOS

En la Tabla 6 se muestran los valores promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación porcentual de las variables medidas en los cinco ensayos realizados en cada caldera.

Cabe aclarar que no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de los gases secos a la salida del ICQ respecto a la entrada (Figura 4), por lo que se puede asumir que el aire infiltrado fue despreciable.

Se observa que los mayores valores del coeficiente de variación porcentual (CV %) corresponden a la concentración de monóxido de carbono y se deben a la sensibilidad que presenta este elemento a los cambios en el proceso de combustión.

A modo ilustrativo, se muestran en la Figura 4 los resultados de los balances para el caso A (caldera con bagazo).

En la Tabla 7 se detalla el cálculo para el caso A según norma ASME.

En la Tabla 8 se presentan los valores calculados para las variables principales y secundarias para cada caso, como así también los valores de las variables de validación y su error respecto al valor medido. Como variables secundarias se tabulan el factor de dilución, el coeficiente de transferencia de calor del calentador de aire y el índice de generación de vapor.

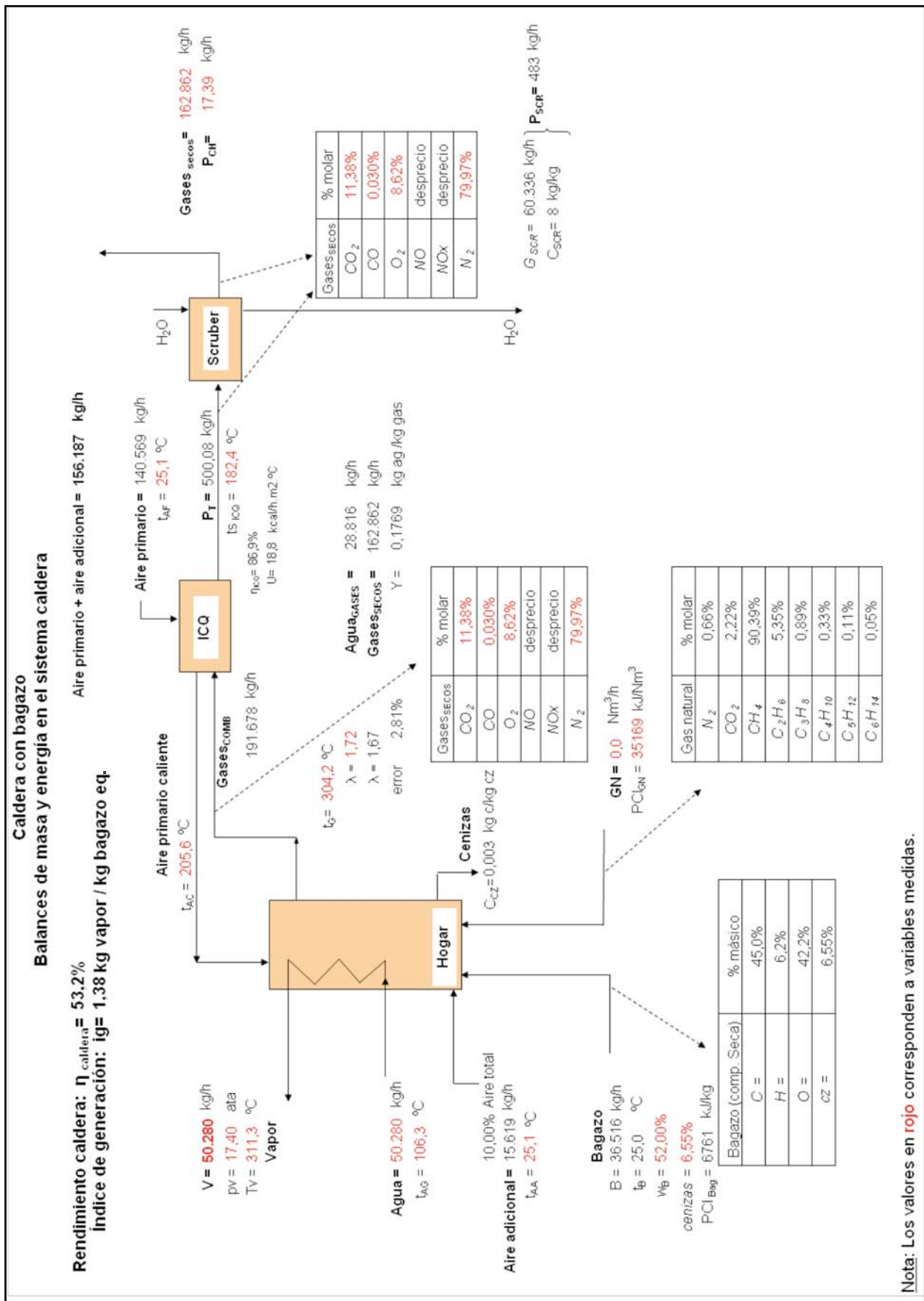


Figura 4. Resultados de los balances de masa y energía para el caso A.

Tabla 7. Determinación del rendimiento con el método directo del código ASME.

Presiones y temperaturas				Equivalencias	
1	Presión de vapor en el Domo	247	psi	17	ata
2	Presión de vapor a la salida del sobrecalentador	247	psi	17	ata
5	Temp.de vapor a la salida del sobrecalentador	592	F	311	ata
8	Temp. del agua de entrada	223	F	106	°C
9	Calidad del vapor (% humedad)	0		0	
10	Temp. aire ambiente	77	F	25	°C
11	Temp. aire para la combustión	401	F	205	°C
12	Temp. del combustible	77	F	25	°C
13	Temp. gases de chimenea	360	F	182	°C
14	Temp. gases entrada	580	F	304	°C
Cantidades unitarias					
15	Entalpía de saturación	1.201	Btu/Lb	2.794	kJ/kg
16	Entalpía del vapor sobrecalentado	1.313	Btu/Lb	3.054	kJ/kg
17	Entalpía alimentación	191	Btu/Lb	444	kJ/kg
20	Calor absorbido por libra de vapor	1.122	Btu/Lb	0	kJ/kg
22	Ceniza seca por libra de combustible	0,03	Lb/Lb	0,03	kg/kg
23	Btu por Lb de ceniza (peso promedio)	228	Btu/Lb	530	kJ/kg
24	Carbón quemado por Lb de combustible (Ec. 18)	0,203	Lb/Lb	0,203	kg/kg
25	Gases secos por Lb de combustible (Ec. 19)	4,46	Lb/Lb	4,46	kg/kg
Cantidades por hora					
26	Caudal de agua	110.847	Lb/hr	50.280	kg/h
28	Caudal de combustible	80.503	Lb/hr	36.516	kg/h
29	Input (n°28*n°41/1000)	309.890	kB/hr	326.957.280	kJ/h
30	Calor en sopladores	0	kB/hr	0	kJ/h
31	Output	124.371	kB/hr	131.220.197	kJ/h
Análisis de gases					
32	CO ₂	11,38	%vol		
33	O ₂	8,62	%vol		
34	CO	0,06	%vol		
35	N ₂	79,94	%vol		
36	Exceso de aire (Ec. 20)	66,85	%		
Análisis del combustible					
37	Humedad	52	%peso		
40	Cenizas	3,14	%peso		
41	Btu por Lb de combustible (PCS)	3.849	Btu/Lb	8.954	kJ/kg
Análisis elemental del combustible					
43	Carbono	21,62	%peso		
44	Hidrógeno	2,99	%peso		
45	Oxígeno	20,24	%peso		
46	Nitrógeno	0	%peso		
47	Azufre	0	%peso		
48	Cenizas	3,14	%peso		
37	Humedad	52	%peso		
	total	100	%peso		
Método directo					
64	Eficiencia = output x 100/input (Ec. 21 y Ec. 23)	40,1	%(referido a PCS)	53,2	%(referido a PCI)

Tabla 8. Resultados de cálculo de las variables principales y secundarias para cada caso.

Variables		Caso A	Caso B	Caso C
Principales				
C	Bagazo (kg/h)	36.516	0	26.326
	Gas natural (Nm ³ /h)	0	2.266	497,5
Agua gases (kg/h)		28.816	3.339	21.546
Aire total (kg/h)		156.187	28.438	115.412
A _{inf} (kg/h)		0	-	0
$\eta_{caldera}$ (%)		53,2	76,7	69,7
η_{ICQ} (%)		86,9	-	99
η_{horno} (%)		80,8	90,8	91,4
P _T (kg/h)		500	0,06	385
Secundarias				
λ		1,67	1,08	1,66
U _{ICQ} (W.m ⁻² .°C)*		21,86	-	23
i _g (kg vapor/ kg ó Nm ³ de C)		1,38	9,8	1,72
Variables de validación				
λ (valor medido)**		1,72	1,08	2,3
Error (%)		2,8	0	-
Gas natural (kg/h)***		-	2.156	-
Error (%)		-	9,3	-
$\eta_{caldera}$ (%) (ASME)****		53,2	74,4	-
Error (%)		0	2,9	-

*: valor significativo sólo cuando no hay infiltración, como es el presente caso.

** : este valor se obtiene directamente del analizador de gases, introduciendo la composición del combustible, por lo que es un buen parámetro sólo en los casos en que se quema un solo combustible, pero no lo es para el caso de la combustión mixta.

***: sólo cuando se quema gas natural como único combustible.

****: la metodología utilizada del código ASME contempla únicamente el proceso de combustión con un solo combustible.

En los casos A (caldera con bagazo) y B (caldera con gas natural), se observa una buena correspondencia entre los valores medidos y los valores calculados para el factor de dilución, con errores pequeños. Para el caso C (caldera con bagazo y gas natural), el valor informado por el instrumento de medición (2,30) no es exacto, ya que la caldera no quemaba únicamente bagazo. El λ calculado (1,66) tuvo en cuenta la combustión mixta de bagazo y gas natural.

Esta metodología cuantifica el caudal de bagazo para los casos A y C. Para el caso C, el caudal de gas natural es una variable de entrada (Tabla 6 C).

La validación de esta metodología con el método directo, propuesto en el código ASME, resultó satisfactoria.

CONCLUSIONES

La metodología de cálculo aplicada en la Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales de la EEAOC para determinar la eficiencia térmica de un generador de vapor, basada en los balances de materia y energía, es adecuada para sistemas que utilicen un único combustible o dos simultáneamente. Como validación de esta metodología, se contrastó el valor del rendimiento calculado con el obtenido

aplicando el código ASME, observándose desviaciones poco significativas.

A su vez, la metodología permite determinar el caudal de combustible que ingresa al horno (bagazo o gas natural), el caudal de aire total, el caudal de gases y la temperatura de los gases a la salida del precalentador de aire. Para ello, se utiliza la siguiente información: composición química y poder calorífico inferior de los combustibles empleados; caudal, temperatura y presión del vapor generado; temperatura del agua de alimentación a la caldera; composición, temperatura y caudal de los gases secos de combustión a la entrada del precalentador de aire y temperatura del aire frío.

Es importante mencionar que esta metodología, incorporando un centro adicional de balance, se emplea con éxito para diseñar sistemas de secado de bagazo (Paz *et al.*, 1998).

BIBLIOGRAFÍA CITADA

American Society of Mechanical Engineers (ASME). 1964. Power Test Code for Steam Generating Units. Three Park Avenue, New York, New York, USA.

- Fylstra, D.; L. Lasdon; J. Watson and A. Waren. 1998.** Design and use of the Microsoft Excel Solver. Interfaces 28 (5): 29-55.
- Golato, M. A.; G. Aso; D. Paz y G. J. Cárdenas. 2005.** Inyección de aire secundario caliente en calderas de vapor bagaceras y su influencia en el rendimiento térmico. Rev. Ind. Agríc. de Tucumán 82 (1-2): 17-25.
- Hugot, E. 1963.** Manual para ingenieros azucareros. Cia Editorial Continental, DF, México.
- Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). 2004.** Caldera Versión 5.0. Manual del usuario. Documento inédito. ICIDCA, La Habana, Cuba.
- Kohan, A. L. 2000.** Manual de calderas. Mc Graw Hill, Madrid, España.
- Paz, D.; G. Aso; G. J. Cárdenas y M. Octaviano. 1998.** Optimización del uso de un secadero de bagazo pre existente en un ingenio de azúcar de caña. Rev. Ind. Agríc. de Tucumán 75 (1-2): 31-40.
- Rein, P. 2007.** Cane Sugar Engineering. Bartens, Berlin Alemania.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1970.** Determination of Particulate Matter Emissions from Stationary Sources. [En línea] 1: 371-442. Disponible en www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-05.pdf. (consultado 15 abril 2008).
-