

Sección V

**Orientación/directrices por categorías de fuentes:
Categorías de fuentes de la Parte II del Anexo C**

**Categoría de fuentes (d) de la Parte II:
Procesos térmicos en la industria metalúrgica**

Índice

Lista de tablas	ii
Lista de ilustraciones.....	iii
V.D Procesos térmicos en la industria metalúrgica	1
(i) Producción secundaria de cobre.....	1
1. Descripción del proceso	1
2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	3
2.1 Información general sobre las emisiones de la fundición de cobre secundario	3
2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF	3
2.3 Liberaciones a otros medios.....	4
3. Procesos recomendados.....	4
4. Medidas primarias y secundarias	4
4.1 Medidas primarias.....	4
4.2 Medidas secundarias	5
5. Nuevas investigaciones	6
6. Resumen de medidas	7
7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales.....	9
Referencias	10
Otras fuentes	10
(ii) Plantas de sinterización en la industria del hierro y el acero	11
1. Descripción del proceso	11
2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	12
2.1 Liberaciones atmosféricas.....	13
2.2 Liberaciones a otros medios.....	14
3. Alternativas	14
3.1 Reducción directa.....	14
3.2 Fundición directa.....	15
4. Medidas primarias y secundarias	15
4.1 Medidas primarias.....	15
4.2 Medidas secundarias	17
5. Nuevas investigaciones	20
6. Resumen de medidas	20
7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales.....	24
Referencias	25
(iii) Producción secundaria de aluminio	27

1.	Descripción del proceso	27
2.	Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	30
2.1	Información general sobre emisiones de fundidoras secundarias de aluminio	30
2.2	Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF	31
2.3	Liberaciones a otros medios.....	32
3.	Procesos recomendados.....	32
4.	Medidas primarias y secundarias	33
4.1	Medidas primarias.....	33
4.2	Medidas secundarias	34
4.3	Mejores prácticas ambientales	35
5.	Nuevas investigaciones	36
6.	Resumen de medidas.....	36
7.	Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales.....	39
	Referencias	40
	Otras fuentes	40
(iv)	Producción secundaria de zinc	41
1.	Descripción del proceso	41
2.	Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	43
2.1	Información general sobre emisiones de fundiciones de zinc secundario.....	43
2.2	Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF	43
2.3	Liberaciones a otros medios.....	44
3.	Procesos recomendados.....	44
4.	Medidas primarias y secundarias	44
4.1	Medidas primarias.....	44
4.2	Medidas secundarias	45
5.	Nuevas investigaciones	46
6.	Resumen de medidas.....	46
7.	Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales.....	49
	Referencias	50
	Otras fuentes	50

Lista de tablas

Sección V.D (i)

Tabla 1.	Medidas para procesos recomendados para nuevas fundidoras secundarias de cobre.....	7
----------	---	---

Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para fundidoras secundarias de cobre..... 7

Sección V.D (ii)

Tabla 1. Alternativas y requisitos para nuevas plantas de sinterización de hierro..... 20

Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para plantas de sinterización de hierro 21

Sección V.D (iii)

Tabla 1. Medidas para procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de aluminio 37

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para fundidoras secundarias de aluminio .37

Sección V.D (iv)

Tabla 1. Medidas para los procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de zinc..... 46

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para los fundidoras secundarias de zinc ... 47

Lista de ilustraciones

Sección V.D (i)

Figura 1. Fundición secundaria de cobre 2

Sección V.D (ii)

Figura 1. Diagrama del proceso de una planta de sinterización..... 12

Figura 2. Diagrama del proceso de una planta de sinterización que utiliza un sistema de depuración húmedo..... 19

Sección V.D (iii)

Tabla 1. Medidas para procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de aluminio 37

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para fundidoras secundarias de aluminio .37

Sección V.D (iv)

Tabla 1. Medidas para los procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de zinc..... 46

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para los fundidoras secundarias de zinc ... 47

V.D Procesos térmicos en la industria metalúrgica

(i) Producción secundaria de cobre

Resumen

La fundición secundaria de cobre consiste en la producción de cobre a partir de fuentes como chatarra de cobre, sedimentos, chatarra de computadores y aparatos electrónicos, y escorias de refinерías. Los procesos que implica la producción de cobre son el pretratamiento del material, fundición, aleación y vaciado. La presencia de metales catalizadores (y el cobre es uno de los más efectivos), los materiales orgánicos que pueden encontrarse en los aceites, plásticos y revestimientos alimentados, la combustión incompleta del combustible y las temperaturas entre 250 °C y 500 °C son factores que pueden generar las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.

Son mejores técnicas disponibles la clasificación previa, limpieza de los materiales de alimentación, mantener las temperaturas por encima de 850 °C, utilización de cámaras de postcombustión con enfriamiento brusco, adsorción por carbón activado y desempolvamiento mediante filtros de tela.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para plantas de fundición secundaria de cobre son $< 0.5 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operacionales de oxígeno).

1. Descripción del proceso

La fundición secundaria de cobre implica procesos pirometalúrgicos que dependen del contenido de cobre en el material de alimentación, la distribución por tamaños y otros componentes. Las fuentes de alimentación son la chatarra de cobre, lodos, chatarra de computadores y aparatos electrónicos, escorias de refinерías y productos semiacabados. Estos flujos pueden contener materiales orgánicos como revestimientos o aceites. Las plantas pueden responder a esta eventualidad con métodos para desaceitar y eliminar revestimientos, y diseños apropiados de hornos y sistemas de reducción de emisiones (European Commission 2001, p. 201-202). El cobre puede reciclarse infinitamente sin que pierda sus propiedades intrínsecas.

El material citado a continuación proviene del *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*, un informe del Organismo de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA 1995).

“La recuperación secundaria de cobre se divide en cuatro operaciones: pretratamiento de la chatarra, fundición, aleación y moldeado. El pretratamiento consiste en la depuración y consolidación de la chatarra como preparación para su fundición. La fundición consiste en calentar y tratar la chatarra para separar y purificar metales específicos. La aleación implica la adición de uno o más metales al cobre para obtener cualidades deseadas, características de la combinación de metales.

El pretratamiento de la chatarra puede efectuarse por métodos manuales, mecánicos, pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. Los métodos manuales y mecánicos son la clasificación, separación, fragmentación, y separación magnética. El pretratamiento pirometalúrgico puede ser por exudación (escalonar lentamente la temperatura del aire del horno a fin de licuar cada metal en forma separada y así separarlos unos de otros), quemar el aislamiento de los cables de cobre, y secarlo en hornos rotatorios para volatilizar el aceite y otros compuestos orgánicos. Los métodos de pretratamiento hidrometalúrgicos consisten en flotación y lixiviación para recuperar el cobre de la escoria. Se aplica la lixiviación con ácido sulfúrico para recuperar el cobre del lodo, un subproducto de la refinación electrolítica.

La fundición de chatarra de cobre de baja ley empieza con su fusión en un alto horno o en un horno rotatorio, de lo que se generan escorias y cobre impuro. Si se usa un horno alto, este cobre se introduce en un convertidor, donde se aumenta su pureza de 80 a 90 por ciento

aproximadamente, y luego a un horno de reverbero, donde se obtiene un cobre con una pureza de 99 por ciento aproximadamente. En estos hornos refinadores por fuego, se agrega fundente al cobre y se insufla aire hacia arriba a través de la mezcla para oxidar las impurezas.

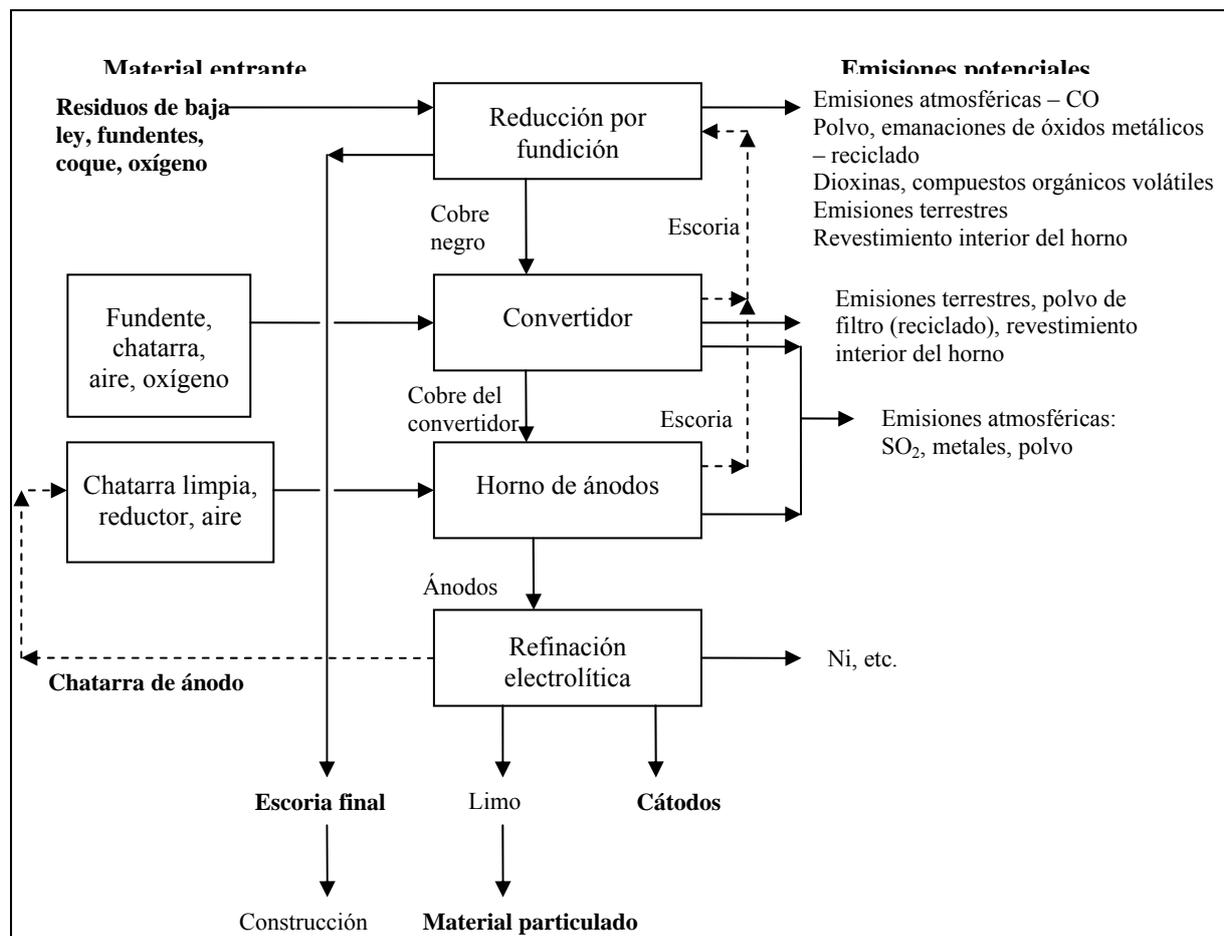
Después, estas impurezas se eliminan como escoria. Así, pues, mediante la reducción de la atmósfera del horno, el óxido de cobre (CuO) se convierte en cobre. El cobre refinado por fuego se vacía en ánodos, que se usan en la electrólisis. Los ánodos se sumergen en una solución de ácido sulfúrico que contiene sulfato de cobre. A medida que el cobre se disuelve en los ánodos, se deposita en el cátodo. Entonces el cobre de cátodo, que tiene hasta un 99.99% de pureza, se extrae y vuelve a vaciar. En este proceso puede omitirse el alto horno y el convertidor si el contenido promedio de cobre en la chatarra que se use es de más de 90%.

En el proceso de aleación, la chatarra de cobre se introduce en un horno de fundición junto con uno o más metales como estaño, zinc, plata, plomo, aluminio, o níquel. Se agregan los fundentes para eliminar impurezas y evitar la oxidación del fundido con el aire. Puede soplarse aire u oxígeno puro a través del fundido para ajustar la composición oxidando el zinc excedente. Los procesos de fundición y refinación descritos anteriormente, que generan un cobre relativamente puro, y el proceso de aleación son, hasta cierto punto, mutuamente excluyentes.

La fase de recuperación final es el vaciado de los productos metálicos aleados o refinados. El metal fundido se vacía en moldes mediante cucharas o pequeños calderos que funcionan como tolva alimentadora por impulsos o reguladores de flujo. Los productos fabricados son perdigones, barras de alambre, ánodos, cátodos, lingotes y otras piezas moldeadas”.

La Figura 1 presenta el proceso en forma de diagrama.

Figura 1. Fundición secundaria de cobre



Fuente: European Commission 2001, p. 217.

Las actividades de recuperación del metal en instalaciones pequeñas o artesanales pueden ser significativas, en particular en países en desarrollo y países con economías en transición. Estas actividades pueden contribuir considerablemente a la contaminación y pueden tener efectos negativos en la salud. Por ejemplo, la fundición artesanal de zinc es una importante fuente de emisiones atmosféricas de mercurio. La técnica empleada para fundir zinc y mercurio es simple: se calientan los minerales en un horno durante unas pocas horas, y se produce metal de zinc y mercurio líquido. En muchos casos, no se utiliza ningún dispositivo para controlar la contaminación durante el proceso de fundición. Otros metales que se sabe se producen en actividades de recuperación de metales en instalaciones pequeñas y artesanales son el antimonio, hierro, plomo, manganeso, estaño, tungsteno, oro, plata, cobre y aluminio.

Estas técnicas no se consideran mejores técnicas disponibles ni mejores prácticas ambientales. No obstante, como mínimo se deberían reunir condiciones adecuadas de ventilación y manipulación de materiales.

2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo

La formación de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) se debe probablemente a la presencia de carbono, oxígeno, precursores clorados (de materiales de alimentación y combustibles) y a los muy potentes catalizadores de cobre provenientes de plásticos y residuos de aceite en el material de alimentación, en un sistema que puede proporcionar las condiciones ideales para la formación con temperaturas entre 200 °C y 450 °C, altos niveles de partículas y largos tiempos de residencia. Como el cobre es el metal más eficiente para catalizar la formación de PCDD/PCDF, la fundición de cobre resulta especialmente preocupante.

2.1 Información general sobre las emisiones de la fundición de cobre secundario

Las emisiones contaminantes transportadas por aire contienen óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), polvo y compuestos metálicos, compuestos de carbono orgánico y contaminantes orgánicos persistentes. Si los gases residuales contienen dióxido de azufre (SO₂), suele ser poco, siempre que se evite el material sulfúrico. El tratamiento y la fundición de la chatarra son el principal generador de emisiones atmosféricas. El polvo y los compuestos metálicos se emiten en la mayoría de las etapas del proceso y son más propensos a emisiones fugitivas durante los ciclos de carga y colada. El material particulado puede eliminarse de los gases de combustión recolectados y enfriados mediante precipitadores electrostáticos o filtros de tela. En el proceso por lotes, que impide trabajar en ambiente hermético, se usan campanas para recolección de vapores durante las etapas de conversión y refinación. El NO_x es muy reducido en quemadores con baja emisión de NO_x, mientras que el CO es quemado en aparatos de postcombustión de hidrocarburos. Se vigilan los sistemas de control de combustión para disminuir la generación de CO durante la fundición (European Commission 2001, p. 218–229).

2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF

Los PCDD/PCDF se forman durante la fundición de metal base por combustión incompleta o por síntesis *de novo* cuando se presentan compuestos orgánicos, como aceites y plásticos, y una fuente de átomos de cloro en el material de alimentación. La alimentación secundaria suele componerse de chatarra contaminada.

El proceso se describe en European Commission 2001, p. 133:

“Los PCDD/PCDF o sus precursores pueden encontrarse en algunas materias primas y existe la posibilidad de síntesis *de novo* en hornos y en sistemas de reducción. Los PCDD/PCDF se adsorben fácilmente en la materia sólida y pueden ser recogidos por todos los medios ambientales como polvo, sólidos de depuración y filtros de polvo.

La presencia de aceites y otros materiales orgánicos en la chatarra u otras fuentes de carbono (combustibles parcialmente quemados y reductores, como el coque), puede producir partículas finas de carbono que reaccionan con cloruros inorgánicos o cloro orgánicamente ligado en el rango de temperatura de 250 a 500 °C para producir PCDD/PCDF. Este proceso se conoce como síntesis *de novo* y se cataliza por la presencia de metales como cobre o hierro.

Los PCDD/PCDF se destruyen a altas temperaturas (por encima de 850 °C) en presencia de oxígeno, aun así puede haber síntesis *de novo* al enfriarse los gases en la ‘ventana de reformación’, posibilidad que puede darse en los sistemas de reducción y en partes más frías del horno, ej., el área de alimentación. Un cuidadoso diseño de los sistemas de enfriamiento para disminuir el tiempo de residencia en la ventana permite prevenir la síntesis *de novo*”.

2.3 Liberaciones a otros medios

Las aguas del proceso, superficiales y de enfriamiento pueden contaminarse con sólidos en suspensión, compuestos metálicos y aceites, además de las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo. Se recicla la mayor parte del agua de proceso y de enfriamiento. Los métodos de tratamiento de aguas residuales deberían emplearse antes de la descarga. Los subproductos y residuos suelen reciclarse durante el proceso ya que contienen cantidades recuperables de cobre y otros metales no ferrosos. Por lo general, el material de desecho consiste en limos ácidos, que se eliminan *in situ*. Se deben tomar precauciones para garantizar la eliminación adecuada de limos y residuos del control de contaminación a fin de disminuir la exposición del medio ambiente a cobre y dioxinas. Cualquier transferencia a otro proceso debería evaluarse detenidamente para determinar la necesidad de reducir y controlar las liberaciones de las sustancias del Anexo C.

3. Procesos recomendados

Las variaciones en el material de alimentación y en el control de calidad determinan el diseño y la configuración del proceso. Los procesos considerados mejores técnicas disponibles para fundición y reducción son los altos hornos, el mini horno de fundición (*mini smelter* totalmente cerrado), el horno rotatorio con alimentación de aire por la parte superior, el horno de arco eléctrico sumergido sellado, y la fundición ISA. El horno rotatorio con alimentación de aire por la parte superior (totalmente cerrado) y el convertidor Pierce-Smith son mejores técnicas disponibles para la conversión. El horno de arco eléctrico sumergido está sellado y es más limpio que otros modelos si el sistema de extracción de gases está correctamente diseñado y dimensionado.

El uso de altos hornos para la fundición de chatarra se está haciendo menos común por lo costoso de prevenir la contaminación, en cambio, cada vez se utilizan más los hornos de cubilote sin alimentación de carbón/coque.

La chatarra de cobre limpia, sin contaminación orgánica, puede procesarse en hornos de reverberación con solera, en hornos de cubilote con solera o proceso Contimelt. Éstas se consideran mejores técnicas disponibles en configuraciones con sistemas adecuados de recolección de gases y reducción.

No hay información sobre otros métodos alternativos para el procesamiento secundario de cobre fuera la fundición.

4. Medidas primarias y secundarias

A continuación se analizan medidas primarias y secundarias para reducir y eliminar los PCDD/PCDF.

4.1 Medidas primarias

Las medidas primarias se consideran técnicas para prevenir la contaminación con el fin de reducir o eliminar la generación y liberación de contaminantes orgánicos persistentes. He aquí algunas medidas posibles:

4.1.1 Preclasificación del material de alimentación

Debería evitarse la presencia de aceites, plásticos y de compuestos cloro en el material de alimentación para reducir la generación de las sustancias del Anexo C por combustión incompleta o síntesis *de novo*. El material de alimentación debería clasificarse según su composición y posibles contaminantes. Las técnicas de almacenamiento, manejo y pretratamiento serán determinadas por la granulometría y la contaminación del material.

Métodos que deben considerarse (European Commission 2001, p. 232):

- Eliminación del aceite contenido en el alimento (por ejemplo, eliminación térmica de revestimientos y lubricantes seguida de postcombustión para destruir cualquier material orgánico presente en los gases residuales).
- Utilización de técnicas de molienda y trituración con buena extracción y reducción de polvo. Las partículas restantes pueden tratarse para recuperar metales valiosos efectuando una separación por densidad o neumática.
- Eliminación de plásticos por desforramiento de cables (por ejemplo, posibles técnicas criogénicas para hacer friables los plásticos y fáciles de separar).
- Mezclado suficiente del material para obtener un alimento homogéneo y para que las condiciones sean estables.

Otras técnicas para eliminar el aceite son el uso de solventes y la depuración cáustica. Para eliminar los revestimientos de cables puede usarse el desforramiento criogénico.

El lavado con una solución acuosa de detergentes es una posible técnica adicional para eliminar el aceite. De esta manera, además puede recuperarse el aceite contaminado.

4.1.2 Control efectivo del proceso

Deberían usarse sistemas de control de proceso para mantener la estabilidad del mismo y para que opere según parámetros que contribuyan a disminuir la generación de PCDD/PCDF, por ejemplo, mantener la temperatura del horno por encima de 850 °C a fin de destruir los PCDD/PCDF. Lo ideal sería monitorear constantemente las emisiones de PCDD/PCDF a fin de garantizar menos liberaciones. Para algunos sectores (ej., la incineración de desechos) el muestreo continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero su aplicación a otras fuentes aún se está investigando. A falta de un monitoreo constante de PCDD/PCDF, otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y los reguladores de tiro para captación de vapores, deberían ser monitoreadas y mantenidas a fin de establecer las condiciones de funcionamiento óptimas para disminuir las emisiones de PCDD/PCDF.

4.2 Medidas secundarias

Las medidas secundarias son técnicas para control de la contaminación. Estos métodos no eliminan la generación de contaminantes sino que son un medio de contener, prevenir o reducir las emisiones.

4.2.1 Captación de vapores y gases

Las emisiones atmosféricas deberían controlarse en todas las etapas del proceso: manipulación del material, fundición y transferencia de un punto a otro, con el objeto de limitar las emisiones potenciales de las sustancias del Anexo C. Es esencial que los hornos estén sellados para contener emisiones fugitivas y, al mismo tiempo, permitir recuperar el calor y capturar los gases residuales para reciclarlos en el mismo proceso. Es esencial una buena configuración de las campanas y de la red de tuberías para capturar vapores. Puede ser necesario que el horno o reactor estén en recintos cerrados. Si no se pueden extraer y contener los vapores, el horno debería estar encerrado de forma que el aire de la ventilación se pueda extraer, tratar y descargar. Por su elevado gasto energético, conviene evitar la captura de vapores en la línea del techo. El uso de reguladores de tiro inteligentes puede mejorar la captura de vapores, reduciendo el tamaño de los ventiladores y los correspondientes costos. El uso de

carros o contenedores de carga sellados con hornos de reverbero puede reducir significativamente las emisiones fugitivas atmosféricas al mantener encerradas las emisiones durante la carga (European Commission 2001, p. 187–188).

4.2.2 Eliminación de polvo de alta eficiencia

El proceso de fundición genera grandes cantidades de material particulado con una alta área superficial en la que pueden formarse y adsorberse las sustancias del Anexo C. Estos polvos junto con sus compuestos metálicos deberían eliminarse para reducir las emisiones de las sustancias del Anexo C. Los filtros de tela son la técnica más eficaz, aunque también pueden considerarse los depuradores húmedos o secos y los filtros de cerámica. El polvo capturado debe tratarse en hornos de alta temperatura para destruir PCDD/PCDF y recuperar los metales.

El funcionamiento de los filtros de tela debe vigilarse constantemente mediante dispositivos que detecten roturas en las mangas. Otros adelantos tecnológicos pertinentes son los métodos de limpieza en curso de producción y el uso de revestimientos catalíticos para destruir PCDD/PCDF (European Commission 2001, p. 139–140).

4.2.3 Postcombustión y enfriamiento rápido

Los postquemadores (cámaras de postcombustión) deberían funcionar con una temperatura mínima de 950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos (Hübner *et al.* 2000). Después de esta etapa, los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta temperaturas de menos de 250 °C. La inyección de oxígeno en la parte superior del horno favorecerá la combustión completa (European Commission 2001, p. 189). En la sección I se encuentra más información sobre temperaturas óptimas.

Se ha observado que los PCDD/PCDF se forman en el rango de temperaturas de 250 °C – 500 °C, y se destruyen por encima de 850 °C en presencia de oxígeno. Sin embargo, todavía puede producirse síntesis *de novo* cuando los gases se enfrían al pasar por la ventana de reformación que se produce en los sistemas de reducción y en las áreas más frías del horno. Los sistemas de enfriamiento deberían operar adecuadamente a fin de disminuir el periodo de reformación (European Commission 2001, p. 133).

4.2.4 Adsorción por carbón activado

Debería considerarse el tratamiento por carbón activado para eliminar sustancias del Anexo C de los gases residuales de fundición. El carbón activado posee una gran área superficial en la que se pueden adsorber los PCDD/PCDF. Los gases residuales pueden tratarse con carbón activado usando reactores de lecho fijo o móvil, o mediante la inyección de partículas de carbono en la corriente de gas para luego eliminarlas como polvo de filtro con sistemas de eliminación de polvo de alta eficiencia como los filtros de tela.

5. Nuevas investigaciones

La oxidación catalítica es una tecnología incipiente utilizada en incineradoras de desechos para reducir las emisiones de PCDD/PCDF. Este proceso debería considerarse para fundidoras secundarias de metales comunes ya que ha resultado efectivo para la destrucción de PCDD/PCDF en incineradoras de desechos. No obstante, la oxidación catalítica puede ser susceptible de envenenamiento por metales traza y otros contaminantes de los gases de escape. Se precisaría un trabajo de validación antes de poner en práctica este proceso.

La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono (CO₂) y ácido clorhídrico con un catalizador de metal precioso para que la tasa de reacción suba hasta situarse entre 370 °C y 450 °C. Por su parte, la incineración típica se produce a 980 °C. Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye los PCDD/PCDF con tiempos de residencia más cortos, con un menor consumo de energía y > 99% de eficiencia. El material particulado debería eliminarse de los gases de escape antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima. Este método es efectivo

para los contaminantes en fase vapor. El ácido clorhídrico resultante es tratado en un depurador mientras que el agua y el CO₂ son liberados al aire después del enfriamiento (Parvesse 2001).

Los filtros de tela empleados para eliminar el polvo también pueden ser tratados con un revestimiento catalítico para promover la oxidación de los compuestos orgánicos a altas temperaturas.

6. Resumen de medidas

Las tablas 1 y 2 presentan un resumen de las medidas analizadas anteriormente.

Tabla 1. Medidas para procesos recomendados para nuevas fundidoras secundarias de cobre

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos recomendados	Para nuevas plantas deberían considerarse los diversos procesos de fundición recomendados.	Procesos recomendados: Alto hornos, horno mini-smelter, hornos rotatorios con alimentación de aire por la parte superior, horno de arco eléctrico sumergido sellado, fundición ISA, y el convertidor Pierce-Smith. Horno de reverberación con solera, horno de cubilote con solera y proceso Contimelt para tratar chatarra de cobre limpia, sin contaminación orgánica.	Son consideradas mejores técnicas disponibles en combinación con sistemas adecuados para recolección de gases y reducción. El horno de arco eléctrico sumergido está sellado y puede ser más limpio que otros modelos si el sistema de extracción de gases está debidamente diseñado y dimensionado.

Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para fundidoras secundarias de cobre

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
<i>Medidas primarias</i>			
Preclasificación del material de alimentación	Debería evitarse la presencia de aceites, materiales orgánicos y compuestos clorados en el material de alimentación para reducir la generación de PCDD/PCDF durante una combustión incompleta o síntesis <i>de novo</i> .	Procesos recomendados: Control estricto de las fuentes de materiales. Eliminación de aceites del material de alimentación. Uso de técnicas de molienda y trituración con buenos sistemas de extracción y reducción de polvo. Desforramiento de cables.	Después de los procesos térmicos para eliminar revestimientos y aceites debería realizarse una postcombustión para destruir cualquier material orgánico de los gases de escape.
Control efectivo del proceso	Buena combustión. Deberían usarse sistemas de control de proceso para mantener la estabilidad del mismo y para que opere a niveles paramétricos que contribuyan a disminuir la generación de las sustancias del Anexo C.	Las emisiones de PCDD/PCDF pueden disminuirse controlando otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y los reguladores de tiro para captación de vapores después de establecer las condiciones óptimas de funcionamiento para la reducción	Para algunos sectores (ej., la incineración de desechos) el muestreo continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero su aplicación a otras fuentes aún se está

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
		de los PCDD/PCDF.	investigando.
Medidas secundarias			
Captación de vapores y gases	La captación efectiva de vapores y gases residuales debería realizarse en todas las etapas del proceso de fundición para capturar las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos recomendados: Hornos sellados para contener emisiones fugitivas y, al mismo tiempo, permitir recuperar el calor y capturar los gases residuales. Puede ser necesario que el horno o reactor estén en recintos cerrados. Buena configuración de las campanas y de la red de tuberías para capturar los vapores.	Por su elevado gasto energético, conviene evitar la captura de vapores en la línea del techo.
Eliminación de polvo de alta eficiencia	Los polvos y compuestos metálicos deberían eliminarse ya que este material tiene una alta área superficial en la que los PCDD/PCDF pueden adsorberse de forma fácil. La eliminación de este polvo contribuiría a reducir las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos recomendados: Filtros de tela (método más eficaz) Depuradores húmedos/secos y filtros de cerámica	La eliminación de polvo debe ser seguida de una postcombustión y enfriamiento rápido. El polvo capturado debe tratarse en hornos de alta temperatura para destruir PCDD/PCDF y recuperar metales.
Postcombustión y enfriamiento rápido	Las cámaras de postcombustión deberían operar a temperaturas de > 950 °C para garantizar la combustión total de los compuestos orgánicos, luego los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta llegar a menos de 250 °C.	Consideraciones: Formación de PCDD/PCDF a 250 °C – 500 °C, y destrucción a > 850 °C con O ₂ . Necesidad de suficiente O ₂ en el área superior del horno para una combustión completa. Necesidad de un diseño adecuado de los sistemas de enfriamiento para disminuir el periodo de reformación.	Siempre se puede producir una síntesis <i>de novo</i> al enfriarse los gases por la ventana de reformación.
Adsorción por carbón activado	Debería considerarse el tratamiento por carbón activado ya que este material posee una gran área superficial en la que se pueden adsorber los PCDD/PCDF de los gases residuales de fundición.	Procesos recomendados: Tratamiento con carbón activado usando reactores de lecho fijo o móvil. Inyección de carbón pulverizado en la corriente de gas para luego eliminarlo como polvo de filtro.	También pueden utilizarse combinaciones de cal/carbón.

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
<i>Nuevas investigaciones</i>			
Oxidación catalítica	La oxidación catalítica es una tecnología incipiente para fuentes en este sector (tecnología comprobada en incineradores) que debería considerarse por su alta eficiencia y bajo consumo energético. La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono (CO ₂) y ácido clorhídrico con un catalizador de metal precioso.	Consideraciones: Proceso efectivo para los contaminantes en fase vapor. Tratar el ácido clorhídrico utilizando depuradores, y liberando el agua y el CO ₂ al aire después del enfriamiento. Compleja, sensible a las condiciones del gas de combustión y costos elevado.	Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye los PCDD/PCDF en tiempos de residencia más cortos, con un menor consumo de energía y > 99% de eficiencia. El material particulado debería eliminarse de los gases de escape antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima.

7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para fundidoras secundarias de cobre son < 0.5 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*. Background Report AP-42, Section 12.9. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

Otras fuentes

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(ii) Plantas de sinterización en la industria del hierro y el acero

Resumen

Las plantas de sinterización en la industria siderúrgica son un paso de pretratamiento en la producción de hierro en el que se aglomeran por combustión partículas finas de minerales de hierro y, en algunas plantas, desechos de óxido de hierro secundario (polvo capturado, cascarilla de laminación). La sinterización consiste en el calentamiento de mineral de hierro fino con fundente y finos de coque o carbón para producir una masa semifundida que se solidifica en piezas porosas de sinterizado con las características de tamaño y fuerza necesarias para servir de alimento de alto horno.

Las sustancias que figuran en el Anexo C parecen formarse en el proceso de sinterización del hierro principalmente por síntesis *de novo*. Por lo general, son los PCDF los que predominan en los gases residuales de las plantas de sinterización. Al parecer, el mecanismo de formación de PCDD/PCDF comienza en las zonas superiores del lecho de sinterizado poco después del encendido, y luego las dioxinas, furanos y otros compuestos se condensan en la carga subyacente, que es más fría, a medida que la capa de sinter avanza por la banda hacia el punto de penetración por quemado.

Entre las medidas primarias determinadas para prevenir o disminuir la formación de PCDD/PCDF durante la sinterización de hierro se encuentran el funcionamiento estable y uniforme de la planta de sinterización, vigilancia continua de parámetros, recirculación de gases residuales, disminución de los materiales de alimentación que contienen contaminantes orgánicos persistentes o contaminantes que ayudan a su formación, y preparación del material de alimentación.

Las medidas secundarias determinadas para controlar o reducir las liberaciones de PCDD/PCDF de la sinterización de hierro son adsorción/absorción (por ejemplo, inyección de carbón activado), supresión de la formación por medio de adición de urea, despolvamiento de alta eficiencia, limpieza minuciosa de los gases residuales mediante depuradores húmedos en combinación con tratamiento efectivo de las aguas residuales del depurador, y eliminación de fangos residuales en rellenos sanitarios seguros.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para una planta de sinterización de hierro son $< 0.2 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

Las plantas de sinterización de hierro pueden usarse en la fabricación de hierro y acero, con frecuencia en acerías integradas. El proceso de sinterización es una fase de pretratamiento en la producción de hierro en la que partículas finas de minerales de hierro y, en algunas plantas, desechos secundarios de óxido de hierro (polvo capturado, cascarilla de laminación) se aglomeran por combustión. Los materiales de alimentación y las dosis, así como la cantidad de sinterizado que se emplea en un alto horno, son variables, habitualmente, los altos hornos en Europa emplean más sinterizado que en Norteamérica. Se precisa aglomerar los finos para permitir el paso de los gases calientes durante la posterior operación del alto horno (UNEP 2003, p. 60).

La sinterización consiste en el calentamiento de mineral de hierro fino con fundente y finos de coque o carbón para producir una masa semifundida que se solidifica en piezas porosas de sinterizado con las características de tamaño y fuerza necesarias para servir de alimento de alto horno. La mezcla humectada se deposita como capa sobre una parrilla o cadena en movimiento. La superficie se enciende con quemadores de gas al comienzo de la cadena y se inyecta aire por el lecho móvil, haciendo que se encienda el combustible. La velocidad de la cadena y el flujo de gas se controlan para garantizar que la penetración por quemado (es decir, el punto en que la capa de combustible encendida llega a la base de la cadena) se produzca justo antes de la descarga de sinter. Entonces, el sinter solidificado se despedaza en una quebradora y se enfría con aire. Se criba el producto, el

material de mayor tamaño se vuelve a triturar, y el material de tamaño más pequeño se reincorpora al proceso. Las plantas de sinterización situadas en una planta de acero reciclan los finos de mineral de hierro provenientes del almacenamiento y las operaciones de manejo de la materia prima y de los desechos del óxido de hierro derivados de las operaciones de la planta de acero y de los sistemas de control ambiental. El mineral de hierro también puede procesarse en plantas de sinterización *in situ* (Environment Canada 2001, p. 18).

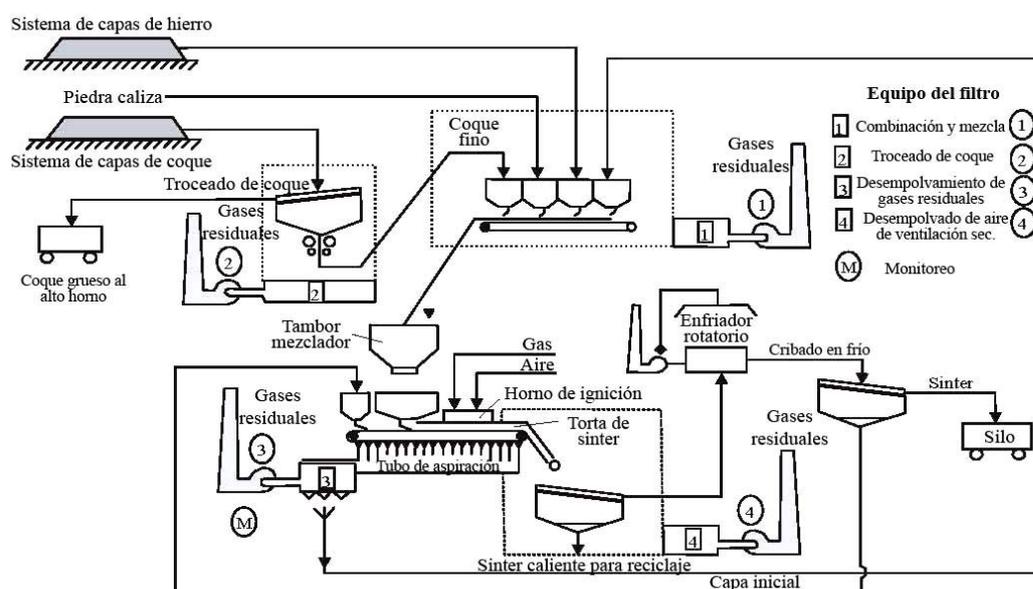
Un alto horno es un horno vertical con toberas que inyectan aire caliente o frío dentro de la carga del horno para fundir su contenido. El sinter se carga en la parte superior del alto horno en capas alternadas con coque.

La flexibilidad del proceso de sinterización permite la conversión de diversos materiales, como finos de mineral de hierro, polvo capturado, concentrados de mineral, y otros materiales ferríferos de tamaño de partícula (ej., cascarillas de laminado) en un aglomerado parecido al clinker (Lankford *et al.* 1985, p. 305–306). Los tipos y cantidades de materiales que se reciclan pueden ser muy variables, lo que puede ser un factor importante para determinar la formación y liberación de las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo.

Normalmente, los gases residuales son tratados para eliminar el polvo en precipitadores electrostáticos. Una técnica más reciente es el uso de filtros de tela y de (en menor medida) depuradores húmedos. A cualquiera de estos métodos puede anteponerse un ciclón u otro dispositivo inercial de eliminación a fin de reducir la carga del sistema de recolección final de partículas.

La Figura 1 presenta un esquema de una planta de sinterización de hierro.

Figura 1. Diagrama del proceso de una planta de sinterización



Fuente: United Kingdom Environment Agency, 2001

2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo

En lo que respecta a las emisiones de las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo, se ha identificado a la sinterización de hierro como fuente de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF). Aún no se ha evaluado por completo la formación y liberación de hexaclorobenceno (HCB) y bifenilos policlorados (PCB).

2.1 Liberaciones atmosféricas

2.1.1 Información general sobre emisiones de plantas de sinterización de hierro

La siguiente información es un extracto de Environment Canada 2001, p. 23–25.

“Las emisiones derivadas del proceso de sinterización provienen, sobre todo, de las operaciones de manipulación de materiales, que generan polvo en suspensión, y de la reacción de combustión en la cadena. Los gases de combustión provenientes de la última fuente contienen polvo arrastrado directamente desde la cadena junto con productos de combustión como CO, CO₂, SO_x, NO_x, y material particulado. Las concentraciones de estas sustancias varían según la calidad del combustible y de las materias primas utilizadas y las condiciones de combustión. Las emisiones atmosféricas también contienen compuestos orgánicos volátiles (VOC) formados con el material volátil en el coque fino, cascarilla con aceite, etc., y dioxinas y furanos, formados a partir de material orgánico en ciertas condiciones de operación. Los metales se volatilizan a partir de las materias primas empleadas, y los vapores ácidos se forman a partir de los haluros contenidos en las materias primas.

Casi siempre los gases de combustión se limpian en precipitadores electrostáticos (ESP), que reducen significativamente las emisiones de polvo pero tienen un efecto mínimo en las emisiones gaseosas. Los depuradores húmedos, que a veces se utilizan en plantas de sinterización, pueden ser menos eficientes en la recolección de partículas que los ESP pero son más eficaces para la captura de emisiones gaseosas. Una cantidad importante de aceite en la materia prima puede crear condiciones explosivas en el ESP. Las emisiones provenientes del troceado y criba de sinter se controlan normalmente con ESP o filtros de tela. Las descargas de aguas residuales, incluidas las escorrentías de las áreas de almacenamiento de materiales, son tratadas en plantas de tratamiento de aguas residuales que también pueden servir para las aguas residuales de altos hornos.

Los desechos sólidos contienen refractarios y fangos generados por el tratamiento del agua del sistema de control de emisiones cuando se usa el sistema en húmedo. El sinter de menor tamaño se reincorpora en la cadena de sinterización”.

2.1.2 Emisiones de PCDD y PCDF

Los procesos por los que se forman los PCDD/PCDF son complejos. Los PCDD/PCDF parecen formarse en el proceso de sinterización de hierro mediante la síntesis *de novo*. Por lo general, son los PCDF los que predominan en el gas residual proveniente de plantas de sinterización (William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 20–21).

Al parecer, el mecanismo de formación de PCDD/PCDF comienza en las zonas superiores del lecho de sinterizado poco después del encendido, y luego las dioxinas, furanos y otros compuestos se condensan en la carga subyacente, que es más fría, a medida que la capa de sinter avanza por la banda hacia el punto de penetración por quemado. El proceso de volatilización y condensación continúa hasta que la temperatura de la carga más fría se eleva lo suficiente como para evitar la condensación y la salida de PCDD/PCDF con los gases de combustión, proceso que parece incrementarse rápidamente, y llegar al máximo justo antes del punto de penetración y disminuye de manera rápida al mínimo. Varios estudios en los que se compara el perfil dioxina/furano comparado con el perfil de temperatura en la cadena de sinterizado respaldan estas observaciones.

Se ha demostrado que la cantidad de PCDD y PCDF formada aumenta al incrementarse el contenido de carbono y cloro; éstos se encuentran en algunos de los materiales de alimentación que se procesan habitualmente en plantas de sinterización.

2.1.3 Conclusiones de investigación pertinentes

Al parecer, la composición de la mezcla de alimentación incide en la formación de PCDD/PCDF, es decir que el aumento en el contenido de cloro puede generar un aumento en la formación de PCDD/PCDF, y la forma de la fuente de carbono parece ser más significativa que la cantidad de

carbón. Usar coque con carbón de antracita como combustible de reemplazo parece reducir la concentración de PCDD/PCDF.

Asimismo, se ha señalado que la forma de combustible sólido (otra fuente potencial de carbono) afecta las emisiones de furanos. La alternancia entre carbón, grafito, y carbón activado redujo las emisiones en un 90% aproximadamente en un programa de investigación en un laboratorio japonés.

Los parámetros operativos del proceso de sinterización parecen incidir en la formación de PCDD/PCDF (William Lemmon and Associates Ltd. 2004).

2.2 Liberaciones a otros medios

No se ha encontrado información sobre liberaciones de las sustancias del Anexo C derivadas de la operación de sinterización de hierro a otros medios, por ejemplo, a través de las aguas residuales o polvos capturados.

3. Alternativas

De conformidad con el Convenio de Estocolmo, al analizar propuestas de construcción de una nueva planta de sinterización de hierro, se deben considerar procesos, técnicas o prácticas alternativas que tengan una utilidad similar pero que no colaboren en la formación y liberación de las sustancias del Anexo C. Con respecto a la sinterización de hierro, se deben considerar detenidamente las ventajas de la sinterización al reciclar los desechos de hierro, y la necesidad de sinterizar en los procesos siderúrgicos tradicionales utilizando coque y altos hornos, y las diversas etapas de la producción de acero y las mezclas de producto existentes. Asimismo, se deben evaluar con detenimiento las ventajas y desventajas ambientales de cualquiera de los procesos alternativos. En Lockheed Martin Energy Systems, 2000 y Augerman, 2004, se proporciona una revisión general de los procesos alternativos para la producción de hierro

Algunos procesos alternativos a la sinterización de hierro:

3.1 Reducción directa

En esta técnica, también conocida como hierro de reducción directa o mineral de hierro briqueteado en caliente, se procesa el mineral de hierro para elaborar un producto de hierro de reducción directa que puede utilizarse como material de alimentación en hornos de arco eléctrico para fabricación de acero, altos hornos para elaboración de hierro, o hornos básicos de oxígeno para elaboración de acero. El gas natural se reforma para producir hidrógeno y dióxido de carbono; el hidrógeno es el reductor utilizado para producir el hierro de reducción directa. La disponibilidad y el costo del gas natural influirán en la viabilidad de esta técnica.

Hay dos procesos nuevos de reducción directa para finos de mineral de hierro, Circored® y Circofer®. Estos procesos tienen una configuración de dos fases, combinando un lecho fluidizado circulante con un lecho fluidizado burbujeante. El proceso Circored emplea hidrógeno como reductor. La primera planta de Circored se construyó en Trinidad para producir 500,000 toneladas al año de hierro briqueteado en caliente y entró en servicio en 1999. En el proceso Circofer se utiliza carbón como reductor. En algunos sistemas para el proceso de reducción directa (ej., Fastmet®), pueden usarse diversas fuentes de carbono como reductor. Los ejemplos de fuentes de carbono utilizables son carbón, coque fino y desechos de acerías que contengan carbono (polvo de altos hornos, fangos, polvo de hornos básicos de oxígeno, cascarillas de laminación, polvo de hornos de arco eléctrico, polvo de sinterizado). Estos procesos transforman en hierro metálico el alimento de óxido de hierro granulado, finos de óxido, o desechos de acerías, y genera un producto de hierro de reducción directa adecuado para utilizar en un alto horno.

Se ha desarrollado recientemente una innovadora tecnología de fusión directa en base a aire, llamada proceso de elaboración de hierro HISMelt. El proceso se lleva a cabo a presión dentro de una unidad vertical para reducción de fundición que tiene una solera revestida refractaria y un espacio superior

enfriado con agua. La ventaja principal del proceso para los fabricantes de hierro es que produce metales calientes sin hornos de coque o plantas de sinterización.

Otras tecnologías patentadas como TecnoRed® figuran en Lockheed Martin Energy Systems, 2000.

3.2 Fundición directa

La fundición directa reemplaza la combinación tradicional de planta de sinterización, horno de coque y alto horno para producir hierro líquido. Varios de procesos de fundición directa están evolucionando y se encuentran en distintas etapas de desarrollo y comercialización.

4. Medidas primarias y secundarias

A continuación se explican las medidas primarias y secundarias para reducir las emisiones de PCDD y PCDF derivadas de los procesos de sinterización de hierro. Gran parte de este material se ha extraído de William Lemmon and Associates Ltd. 2004.

No se ha determinado totalmente hasta qué punto se pueden reducir las emisiones aplicando sólo medidas primarias y puede que varíe de una planta a otra.

En Nordic Council *et al.*, junio de 2006, se publica una reseña las experiencias de la industria europea en materia de limpieza de gases residuales en plantas de sinterización. Un repaso de las experiencias en instalaciones de los países nórdicos figura en una revisión general de mejores técnicas disponibles de Norden 2006.

4.1 Medidas primarias

Se entiende por medidas primarias aquellas medidas de prevención de la contaminación que evitarán y reducirán la formación y liberación de sustancias del Anexo C. Algunas veces se las denomina medidas de optimización o integración de procesos. La prevención de la contaminación se define como: “Empleo de procesos, prácticas, materiales, productos o energía que impiden o reducen la creación de contaminantes y desechos, y reducen el riesgo general para la salud humana y el medio ambiente” (véase la sección III.B de las presentes directrices).

Se han identificado medidas primarias que pueden ayudar a prevenir y disminuir la formación y liberación de sustancias del Anexo C. No se conocen las reducciones de emisiones asociadas a la aplicación de las siguientes medidas primarias aisladamente en cada planta, y tendrían que ser evaluadas. Se recomienda que las siguientes medidas se ejecuten junto con las medidas secundarias apropiadas para asegurar la máxima disminución posible de emisiones. Las medidas primarias señaladas son:

4.1.1 Funcionamiento estable y uniforme de la cadena de sinterizado

Las investigaciones han demostrado que los PCDD/PCDF se forman en el mismo lecho de sinterizado, probablemente inmediatamente delante del frente de la llama a medida que los gases calientes se aspiran a través del lecho. Se ha demostrado que las alteraciones en el frente de la llama (es decir, condiciones no estabilizadas) generan mayores emisiones de PCDD/PCDF.

Las cadenas de sinterizado deberían operar de forma que el proceso se mantenga en condiciones estables y uniformes (es decir, operaciones estabilizadas, pocas alteraciones en el proceso) a fin de disminuir la formación y liberación de PCDD, PCDF y de otros contaminantes. Las condiciones operativas que requieren una gestión uniforme son la velocidad de la cadena, composición del lecho (mezcla uniforme de los materiales de rechazo, disminución de la entrada de cloro), altura del lecho, el uso de aditivos (por ejemplo, agregar cal quemada puede ayudar a reducir la formación de PCDD/PCDF), disminución del contenido de aceite en la cascarilla, reducción de la infiltración de aire a través de la cadena, sistemas de acondicionamiento para la red de tuberías y gases residuales, y reducción de interrupciones en la cadena. Este método generará asimismo mejoras en el desempeño

operativo (ej., productividad, calidad del sinter, eficiencia energética) (European Commission 2000, p. 47; IPPC 2001, p. 39).

4.1.2 Vigilancia continua de los parámetros

Debería emplearse un sistema de vigilancia continua de los parámetros para asegurar un funcionamiento óptimo de la cadena de sinterizado y de los sistemas de acondicionamiento para gases residuales. Se miden varios parámetros durante las pruebas de emisiones para determinar la correspondencia entre el valor del parámetro y las emisiones de chimenea. Luego, los parámetros determinados se monitorean constantemente y se comparan con sus valores óptimos. Las variaciones en los valores de los parámetros pueden notificarse para que se tomen las medidas correctivas a fin de mantener un funcionamiento óptimo de la cadena de sinterizado y del sistema para control de emisiones.

Los parámetros operativos que hay que vigilar pueden referirse a los ajustes del regulador de tiro, caídas de presión, caudal del agua del depurador, opacidad promedio y velocidad de la cadena.

Los operadores de plantas de sinterización deberían preparar un plan de vigilancia especial para el sistema de vigilancia continua de parámetros que abarque la instalación, desempeño, operación y mantenimiento, garantía de calidad y registros, y procedimientos de notificación. Los operadores deberían tener registros que documenten la conformidad con los requisitos de vigilancia determinados y el plan de mantenimiento y operación (EPA 2003).

4.1.3 Recirculación de gases residuales

Se ha comprobado que el reciclaje de los gases residuales disminuye las emisiones de contaminantes, y reduce la cantidad de gases residuales que necesitan tratamiento al final del proceso. La recirculación de parte de los gases residuales derivados de toda la cadena de sinterizado, o bien, la recirculación por secciones de estos gases, pueden disminuir la formación y liberación de contaminantes. Para más información sobre esta técnica, véase ECSC 2003 y European Commission 2000, p. 56–62.

Reciclar los gases residuales de la sinterización de hierro puede reducir las emisiones de PCDD/PCDF, NO_x y SO₂. No obstante, esta alternativa también puede ayudar a disminuir la producción, afectar la calidad del sinter y puede producir una mayor exposición al polvo en el lugar de trabajo, y por ende, más necesidad de mantenimiento. Cualquiera de estas medidas se debe poner en práctica con precaución tomando en consideración su potencial de afectar otros aspectos del funcionamiento de la planta.

4.1.4 Selección del material de alimentación

Habría que reducir al mínimo las sustancias no deseadas en el alimento para la cadena de sinterizado. Estas sustancias son contaminantes orgánicos persistentes y otros elementos asociados con la formación de PCDD/PCDF, HCB y PCB (ej., cloro/cloruros, carbono, precursores y aceites). Un control deficiente del material entrante también puede perjudicar el funcionamiento del alto horno.

Debería efectuarse un examen de los materiales de alimentación para determinar su composición, estructura y concentración de sustancias que se asocian a contaminantes orgánicos persistentes y su formación. Deberían definirse las opciones para eliminar o reducir las sustancias no deseadas en el material de alimentación. Por ejemplo:

- Eliminar los contaminantes del material (ej., desaceitar la cascarilla de laminación).
- Sustituir el material (ej., reemplazar el coque fino por antracita).
- Evitar el uso de material contaminado (ej., evitar procesar los polvos de sinterizado derivados de los precipitadores electrostáticos que, según se ha demostrado, aumentan la formación y liberación de PCDD/PCDF) (Kasai *et al.* 2001).

- Especificar los límites de las concentraciones admisibles de sustancias no deseadas (ej., el límite de aceite en el alimento debería ser menor a 0.02%) (EPA 2003).

Se deberían formular y aplicar los procedimientos documentados para efectuar los cambios apropiados.

4.1.5 Preparación del material de alimentación

Los materiales finos de alimentación (por ejemplo, polvos capturados) deberían ser aglomerados adecuadamente antes de ser depositados en la cadena de sinterizado, y los materiales de alimentación deberían estar perfectamente mezclados o combinados. Estas medidas disminuirán la formación y el arrastre de contaminantes en los gases residuales, y además reducirán las emisiones fugitivas.

4.1.6 Inyección de urea

Se han realizado pruebas que utilizan la inyección de urea para suprimir la formación de dioxinas y furanos en una planta de sinterización de hierro en el Reino Unido. Se agregaron cantidades controladas de gránulos de urea a la cadena de sinterizado. Se considera que esta técnica previene o reduce tanto los PCDD/PCDF como las emisiones de dióxido de azufre. Los ensayos indicaron que la formación de PCDD/PCDF se redujo en un 50% aproximadamente. Se estima que una reducción del 50% en los PCDD/PCDF obtendría una concentración de emisiones de 0.5 ng EQT-I/m³. Se calculan costos de capital de UK£0.5 millones a £1 millón por planta (aproximadamente de US\$0.9 millones a \$1.8 millones) (Entec UK Ltd. 2003, p. D10–D20).

Varias instalaciones de sinterización europeas han probado la adición de urea y observado que las emisiones PCDD/PCDF podrían reducirse en un 50% con la adición de pequeñas cantidades de urea a la mezcla de sinterizado (Hartig, Steden and Lin, 2005). Sin embargo, también se informó que hubo emisiones adicionales de polvo, NO_x y NH₃ en los gases residuales limpios (es de suponer que se utilizaron los sistemas de prevención y control de contaminantes existentes). Además, si bien en algunas instalaciones se hallaron disminuciones significativas de SO₂, en otras se indicó que los compuestos de amoníaco pueden adulterar los resultados de SO₂ utilizando métodos de medición convencionales. No se indicó, sin embargo, si estos ensayos trataban de mejorar y modificar los sistemas de prevención y control de la contaminación atmosférica ocasionada por distintos contaminantes. Se informó que a diciembre de 2005 ningún miembro de la asociación europea del sector estaba utilizando inyección de urea en sus operaciones ordinarias.

En la única planta de sinterizado de Canadá, operada por Stelco Inc. en Hamilton, Ontario, se han completado los ensayos utilizando un nuevo proceso similar para reducir las emisiones de dioxinas. En Stelco se observó que sellar el horno para reducir la cantidad de oxígeno y agregar una pequeña cantidad de urea interfería con la reacción química que genera las dioxinas, con lo que se reducían las emisiones. Esta nueva configuración del proceso, combinada con sistemas de depuración de aire, liberó 177 pg/m³ de dioxinas en una prueba. Este resultado supera el límite nacional canadiense de 2005, que era de 500 pg/Rm³, y se encuentra por debajo del límite de 200 pg/Rm³ para 2010. Representa asimismo una reducción de 93% respecto de los niveles de 1998, de 2,700 pg/Rm³. Está claro que la mejora no depende de la depuración de las dioxinas fuera de los gases de chimenea, pero se considera resultado de una “auténtica prevención de la contaminación”, ya que se necesita cloro para producir dioxinas, y la urea libera amoníaco, que captura los cloruros en el polvo, reduciendo su disponibilidad para la formación de dioxinas (*Hamilton Spectator* 1 March 2006).

4.2 Medidas secundarias

Las medidas secundarias se conciben como tecnologías o técnicas para controlar la contaminación, a veces descritas tratamientos de final de proceso.

Las medidas primarias establecidas anteriormente deberían ponerse en práctica en conjunto con medidas secundarias adecuadas para asegurar la mayor disminución y reducción de emisiones posible. Las medidas de eficiencia comprobadas para disminuir y reducir las emisiones de PCDD y PCDF son las siguientes:

4.2.1 Técnicas de eliminación

4.2.1.1 Adsorción/absorción y despolvamiento de alta eficiencia

Esta técnica implica la sorción de PCDD/PCDF en un material como carbón activado, junto con un control efectivo del material particulado (despolvamiento).

En la tecnología para la regeneración de carbón activado se utiliza un precipitador electrostático para reducir la concentración de polvo en los gases de escape antes de su ingreso en la unidad de carbón activado (William Lemmon and Associates Ltd. 2004). El gas residual pasa a través de un lecho móvil lento, con gránulos de carbón vegetal, que actúa como medio de filtro/adsorción. El carbón usado se descarga y transfiere a un regenerador, donde se lleva a altas temperaturas. Los PCDD/PCDF adsorbidos al carbón se descomponen y destruyen dentro de la atmósfera inerte del regenerador. Se ha demostrado que esta técnica reduce las emisiones de 0.1 a < 0.3 ng EQT-I/m³.

Otra técnica de sorción consiste en el uso de la inyección de lignito o de carbón activado, junto con un filtro de tela. Los PCDD/PCDF se sorben en el material inyectado, luego este material es recolectado por el filtro de tela. Junto con un buen funcionamiento de la cadena de sinterizado, esta técnica se asocia a concentraciones de emisiones de PCDD/PCDF que van de 0.1 a 0.5 ng EQT-I/m³ (IPPC 2001, p. 135).

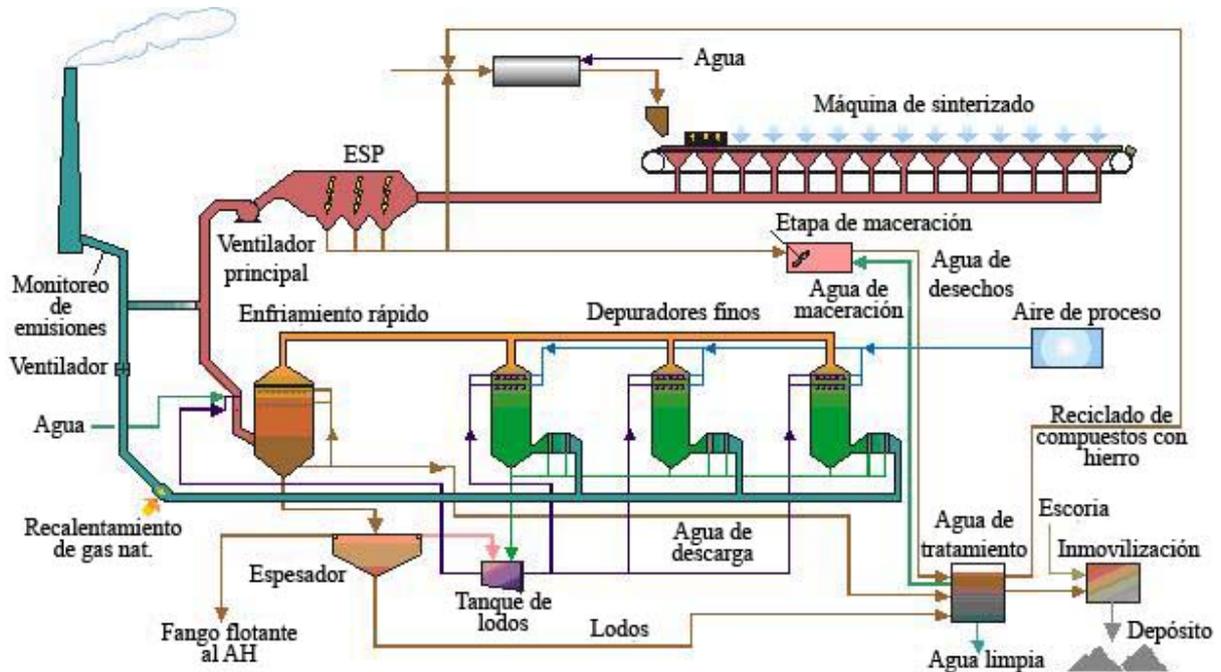
En principio debería ser posible inyectar carbono en la corriente de gas antes de los recolectores de polvo existentes, como los precipitadores electrostáticos y los filtros de tela, de la misma forma en que algunas incineradoras controlan las emisiones de contaminantes orgánicos persistentes, y en Bélgica se han obtenido buenos resultados con esta técnica para sinterización de hierro. La inversión que representa agregar carbono al equipo existente sería mucho menor que la de agregar un sistema para la regeneración de carbón activado.

4.2.1.2 Sistemas de depuración húmeda para partículas finas

Se ha demostrado que el sistema de depuración Airfine, ilustrado en la Figura 2, de Voest Alpine Industries (Austria), reduce eficazmente las concentraciones de emisiones a $0.2 - 0.4$ ng EQT-I/m³. El sistema de depuración utiliza un flujo de agua a contracorriente de gas residual en ascenso para depurar las partículas gruesas y los compuestos gaseosos (por ejemplo, dióxido de azufre (SO₂)), y para enfriar rápidamente el gas de desecho. (También puede usarse un precipitador electrostático corriente arriba para el pre-despolvamiento). Puede agregarse sosa cáustica para mejorar la absorción del SO₂. A continuación un depurador fino, la característica principal del sistema, aplica un chorro de niebla a alta presión simultáneamente a la corriente de gas para eliminar impurezas. Unas toberas de doble flujo expulsan agua y aire comprimido (creando gotículas microscópicas) para eliminar partículas finas de polvo, PCDD y PCDF (William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 29–30; European Commission 2000, p. 72–74).

Esta técnica debería combinarse con un tratamiento efectivo de las aguas residuales del depurador, y los fangos de las aguas residuales deberían eliminarse en rellenos sanitarios seguros (European Commission 2000). Hay ejercer cautela en lo que respecta a la idoneidad de esta técnica para cada caso.

Figura 2. Diagrama del proceso de una planta de sinterización que utiliza un sistema de depuración húmedo



Fuente: Hofstadler *et al.* 2003.

4.2.2 Medidas generales

Las siguientes medidas pueden ayudar a disminuir las emisiones contaminantes, pero deberían combinarse con otras medidas (ej., adsorción/absorción, recirculación de gases de escape) para un control eficaz de la formación y liberación de PCDD/PCDF.

4.2.2.1 Eliminación del material particulado de los gases de la sinterización

Se ha sugerido que una eliminación efectiva del polvo puede ayudar a reducir las emisiones de PCDD y PCDF. Las partículas finas en los gases de escape del sinterizado tienen una superficie sumamente extensa para la adsorción y condensación de contaminantes gaseosos, como PCDD y PCDF (Hofstadler *et al.* 2003). La mejor técnica disponible para eliminar el material particulado es el uso de filtros de tela, que en plantas de sinterización, se asocian a emisiones de material particulado en concentraciones de < 10 a < 30 mg/m³ (UNECE 1998; IPPC 2001, p. 131).

Otras opciones para el control de particulados de uso común para gases residuales de plantas de sinterización son los precipitadores electrostáticos y, ocasionalmente, depuradores húmedos, aunque sus eficiencias para la eliminación de partículas no son tan altas como las de los filtros de tela. Un buen desempeño de los precipitadores electrostáticos y de los depuradores de gas húmedos de alta eficiencia se asocia a concentraciones de material particulado de < 30 a 50 mg/m³ (IPPC 2001; William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 26; UNECE 1998).

Deberían exigirse y practicarse controles de captura y emisión de partículas de las dimensiones adecuadas.

Los filtros de tela también pueden colocarse después de los precipitadores electrostáticos, lo que permite recolectar y usar los polvos por separado.

4.2.2.2 Recubrimiento de la cadena de sinterizado

El uso de campanas en la cadena de sinterizado reduce las emisiones fugitivas del proceso, y permite aplicar otras técnicas, como la recirculación de gases residuales.

5. Nuevas investigaciones

La reducción catalítica selectiva se ha empleado para controlar las emisiones de NO_x de diversos procesos industriales, incluida la sinterización de hierro. Se ha demostrado que la tecnología de la reducción catalítica selectiva modificada (es decir, con mayor área reactiva) y algunos procesos catalíticos descomponen los PCDD y PCDF contenidos en los gases de escape, probablemente mediante reacciones de oxidación catalítica. Este proceso puede considerarse una técnica incipiente con el potencial de reducir emisiones de contaminantes orgánicos persistentes derivadas de plantas de sinterización y otras aplicaciones.

Un estudio sobre emisiones de chimenea en cuatro plantas de sinterización arrojó concentraciones menores de PCDD/PCDF (0.995–2.06 ng EQT-I/Nm³) en los gases de escape de las plantas de sinterización con reducción catalítica selectiva en comparación con una planta que no empleaba esta técnica (3.10 ng EQT-I/Nm³), y el grado de cloración de los PCDD/PCDF fue menor en plantas con reducción catalítica selectiva. Se concluyó que la reducción catalítica selectiva efectivamente descomponía PCDD/PCDF, pero podía no ser suficiente como tecnología independiente de destrucción de PCDD/PCDF para cumplir límites de emisiones estrictos. Se necesitarían técnicas complementarias (por ejemplo, la inyección de carbón activado) (Wang *et al.* 2003, p. 1123–1129).

La oxidación catalítica, según la selección del catalizador, puede ser susceptible de envenenamiento por metales traza y otros contaminantes de los gases de escape. Se requeriría un trabajo de validación antes de usar este proceso. Es preciso seguir investigando el uso de la reducción catalítica selectiva y otras técnicas de oxidación catalítica en aplicaciones de sinterización de hierro para determinar su valor y efectividad para destruir y reducir los PCDD/PCDF liberados por esta fuente.

6. Resumen de medidas

Las Tablas 1 y 2 presentan un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 1. Alternativas y requisitos para nuevas plantas de sinterización de hierro

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos alternativos	Se debería dar prioridad a los procesos alternativos con un menor potencial de efectos ambientales que la sinterización tradicional de hierro.	Ejemplos: Plantas de peletización. Reducción directa de hierro (Fastmet®, Circored® y Circofer®). Fundición directa.	
Requisitos de desempeño	Se debería permitir que las nuevas plantas de sinterización de hierro apliquen estrictos requisitos de desempeño y registro asociados a mejores técnicas disponibles.	Se deben considerar las medidas primarias y secundarias que figuran en la Tabla 2.	Niveles de desempeño asociados a MTD y MPA: < 0.2 ng EQT-I/Nm ³ para PCDD/PCDF y puede llegar a <0.1ng EQT-I/Nm ³ .

Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para plantas de sinterización de hierro

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
<i>Medidas primarias</i>			
Funcionamiento estable y uniforme de la planta de sinterización	La cadena de sinterizado debería operarse de forma que el proceso se mantenga en condiciones estables y uniformes (operaciones estabilizadas, mínimas alteraciones en el proceso) a fin de disminuir la formación y liberación de PCDD, PCDF y de otros contaminantes.	Condiciones para el funcionamiento de la cadena de sinterizado: <ul style="list-style-type: none"> • Interrupciones mínimas • Velocidad regular de la cadena • Composición del lecho • Altura del lecho • Aditivos (ej., cal quemada) • Mínimo contenido de aceite • Mínimas infiltraciones de aire 	Este método tendrá co-beneficios, como un aumento en la producción y en la calidad del sinterizado, además de mejoras en la eficiencia energética. Habrá que evaluar los efectos en las sustancias del Anexo C en cada planta por separado.
Vigilancia continua de los parámetros	Debería emplearse un sistema de vigilancia continua de los parámetros para asegurar un funcionamiento óptimo de la cadena de sinterizado y de los sistemas de acondicionamiento para gases residuales. Los operadores deberían preparar un plan de vigilancia particular para el sistema de vigilancia continua de los parámetros y conservar registros que documenten su conformidad con el plan.	Deberían determinarse las correspondencias entre los valores de los parámetros y de las emisiones de chimenea (operación estable). Luego, los parámetros se monitorean constantemente y se comparan con sus valores óptimos. Las variaciones significativas en los valores de los parámetros pueden notificarse para que se tomen las medidas correctivas.	
Recirculación de gases residuales	Los gases residuales pueden devolverse a la cadena de sinterizado para reciclarlos a fin de disminuir las emisiones contaminantes y reducir la cantidad de gases residuales que requieren tratamiento al final del proceso.	La recirculación de los gases residuales puede implicar el reciclaje de parte del gas de escape de toda la cadena de sinterizado, o la recirculación por secciones de este gas.	Esta técnica sólo generará una pequeña reducción de PCDD/PCDF pero puede tener efectos significativos en otros parámetros operativos y debería evaluarse cuidadosamente.

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Selección del material de alimentación: Disminución de los materiales de alimentación que contienen contaminantes orgánicos persistentes o que conducen a su formación.	Revisar los materiales de alimentación y determinar materiales y/o procedimientos alternativos para reducir al mínimo la entrada de material no deseado. Se deberían formular y aplicar procedimientos documentados para efectuar los cambios apropiados.	Ejemplos: <ul style="list-style-type: none"> • Eliminar los contaminantes del material (ej., desaceitar la cascarilla de laminación). • Sustituir el material (ej., reemplazar el coque fino por antracita). • Evitar el uso de material contaminado (ej., el polvo del sinterizado capturado por precipitadores electrostáticos). • Especificar los límites de las concentraciones admisibles de sustancias no deseadas (ej., el límite de aceite en el alimento debería ser menor a 0.02%). 	Puede requerirse una evaluación individual de cada planta.
Preparación del material de alimentación	El material fino (ej., polvos capturados) debería ser aglomerado antes ser depositado en la cadena de sinterizado. Los materiales de alimentación deberían estar perfectamente mezclados antes de colocarlos en la cadena de sinterizado.		Estas medidas disminuirán el arrastre de contaminantes en el gas residual, y a disminuir las emisiones fugitivas.
Inyección de urea	Se agregan cantidades controladas de gránulos de urea a la mezcla en la cadena de sinterizado. Se considera que esta técnica previene o reduce tanto los PCDD/PCDF como las emisiones de dióxido de azufre.	Hay que sellar la cadena para reducir la cantidad de oxígeno (el amoníaco actúa como agente reductor, el exceso de oxígeno como oxidante). Se recomienda para usar en combinación con sistemas de depuración de aire para eliminar las emisiones gaseosas de nitrógeno.	
Medidas secundarias			
Las siguientes medidas secundarias pueden reducir eficazmente las emisiones de PCDD/PCDF y deberían considerarse como ejemplos de mejores técnicas disponibles.			

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Adsorción/ absorción y despolvamiento de alta eficiencia	El uso de esta técnica debería comprender una fase de adsorción junto con un control efectivo del material particulado como componentes esenciales del sistema de acondicionamiento de gases de escape.	<p>Se han demostrado las siguientes técnicas de adsorción:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inyección de carbono con recolección mediante precipitadores electrostáticos. • Tecnología para la regeneración de carbón activado en la que primero se depuran los gases con precipitadores electrostáticos, y pasan por un lecho móvil de adsorción (carbón vegetal) tanto para adsorber los PCDD/PCDF como para filtrar partículas. Luego, el material adsorbente se regenera. • Inyección de carbón activado, lignito u otro material adsorbente parecido en la corriente de gas seguida de un despolvamiento por filtros de tela. 	Estas técnicas se asocian a los siguientes niveles de concentración de emisiones: $< 0.3 \text{ ng EQT-I/m}^3$; $0.1 \text{ a } 0.5 \text{ ng EQT-I/m}^3$. Debe analizarse cuidadosamente la rentabilidad de los distintos sistemas de adsorción con carbón. Es probable que la inyección en la corriente sea mucho menos costosa que los sistemas de regeneración de carbón en el lecho.
Depurador húmedo fino para gases residuales	Esta técnica debería consistir en el uso previo de un depurador húmedo a contracorriente para enfriar rápidamente los gases y eliminar las partículas más gruesas, seguido de un depurador fino con chorro de niebla a alta presión simultáneamente a la corriente de gas para eliminar partículas finas e impurezas.		Se ha demostrado que el sistema de depuración fina en húmedo registrado como Airfine®, de Voest Alpine Industries, reduce las concentraciones de emisiones a $0.2 - 0.4 \text{ ng EQT-I/m}^3$. Sin embargo, su aplicabilidad debe ser estudiada en cada caso.
Las siguientes medidas secundarias no deberían considerarse mejores técnicas disponibles por sí solas. Para disminuir y reducir efectivamente los PCDD, PCDF y los otros contaminantes orgánicos persistentes, estas medidas deberían aplicarse en coordinación con otras medidas identificadas:			

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Eliminación del material particulado de los gases residuales	<p>Los gases residuales deberían tratarse con técnicas de alta eficiencia, ya que este proceso puede disminuir las emisiones de PCDD/PCDF. Una mejor técnica disponible recomendada para el control de partículas es el uso de filtros de tela.</p> <p>Los extremos de alimentación y descarga de la cadena de sinterizado deberían contar con campanas adecuadas para capturar y mitigar las emisiones fugitivas.</p>	Se ha demostrado que los filtros de tela reducen las emisiones particuladas de gases de escape del sinterizado a < 10 y < 30 mg/m^3 .	Otras opciones para el control de partículas son los precipitadores electrostáticos y los depuradores de alta eficiencia. Un buen funcionamiento de estas tecnologías se asocia a concentraciones de partículas de < 30 a 50 mg/m^3 . Pueden obtenerse emisiones menores de partículas, de < 5 a 20 mg/m^3 , (y de las dioxinas y furanos asociados) con filtros de tela.
Recubrimiento de la cadena de sinterizado	Se deberían usar campanas en la cadena de sinterizado para disminuir las emisiones fugitivas del proceso.		El recubrimiento de la cadena con campanas permitirá aplicar otras medidas, como la recirculación de gases residuales.

7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para una planta de sinterización de hierro son < 0.2 $\text{ng EQT-I}/\text{Nm}^3$ (con concentraciones de oxígeno operativas).

Referencias

- Augerman, Mikko, "Alternative Processes for Iron and Steelmaking- Presentation", University of Oulu, Finland, 2004
- ECSC (European Coal and Steel Community). 2003. *The Impact of ECSC Steel Research on Steel Production and Sustainability*.
www.stahl-online.de/medien_lounge/medieninformationen/hintergrundmaterial.htm.
- Entec UK Ltd. 2003. *Development of UK Cost Curves for Abatement of Dioxins Emissions to Air, Final Report*. Draft for consultation, November 2003.
- Environment Canada. 2001. *Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills: CEPA 1999 Code of Practice*. Public Works and Government Services, Canada.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Integrated Iron and Steel Manufacturing: Final Rule*. 40 CFR Part 63, Federal Register 68:97. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov.
- European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.
- Hamilton Spectator*, Canada, 1 March 2006.
- Hartig W., Stedem K.H., Lin R. (AG der Dillinger Huttenwerke), *Sinter plant gas cleaning - State of the art*, presentation at 2005 ATS International Steelmaking Conference (Paris, December 15-16, 2005) La Revue de Metallurgie-CIT Juin 2006.
- Hofstadler K. et al. 2003. *Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces: Emission Profiles and Removal Efficiency*. Voest Alpine Industrienlagenbau GmbH, Austria.
g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc.
- IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). 2001. *Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*. Sector Guidance Note IPPC S2.01. UK Environment Agency.
- Kasai E. et al. 2001. "Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process." *ISIJ International* 41:1.
- Lankford W.T., Samways N.L., Craven R.F. and MacGannon H.E. (eds.) 1985. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 10th Edition. Association of Iron and Steel Engineers, USA.
- Nils-Olov Lindfors and Pertti Kostamo, *BAT examples from the Nordic iron and steel industry*, Norden Nordic Council of Ministers, Environment, TermNord 2006:509
- Lockheed Martin Energy Systems, 2000, "Ironmaking Process Alternatives Screening Study, Volume 1" Summary Report, prepared for USA Department of Energy, LG Job No. 010529.01, October, 2000
- United Kingdom Environment Agency. 2001. *Integrated Pollution Prevention and Control: Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*, Sector Guidance Note IPPC S2.01,
- UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. "Best Available Techniques for Controlling Emission of Heavy Metals." Annex III, *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Pollution on Heavy Metals*. UNECE, Geneva. www.unece.org.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva.
www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.
- Wang L.-C. et al. 2003. "Emission of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans from Stack Flue Gases of Sinter Plants." *Chemosphere* 50:9.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Iron Sintering*. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada.
www.ccme.ca/assets/pdf/df_is_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf.

(iii) Producción secundaria de aluminio**Resumen**

La fundición secundaria de aluminio consiste en la producción de aluminio a partir de productos de aluminio usados o de desechos de procesos para recuperar los metales mediante pretratamiento, fundición y refinación.

Se utilizan combustibles, fundentes y aleaciones, mientras que el magnesio se elimina agregando cloro, cloruro de aluminio o sustancias orgánicas cloradas. Las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo se generan probablemente a partir de sustancias añadidas para eliminar el magnesio, por combustión incompleta, sustancias orgánicas en el alimento, compuestos clorados, y por formación en el sistema a temperaturas entre 250 °C y 500 °C.

Como mejores técnicas disponibles están los hornos avanzados de alta temperatura, alimentación libre de aceite y cloro (si hay opción), cámaras de postcombustión con enfriamiento rápido, adsorción con carbón activado y filtros de tela para desempolvamiento, así como evitar el uso de hexacloroetano para eliminar el magnesio de la fundición y, en general, ejercer un control cuidadoso sobre este proceso.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para las fundidoras secundarias de aluminio son < 0.5 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

Los procesos utilizados en la fundición secundaria de aluminio dependen de material de alimentación. El pretratamiento, tipo de horno y fundentes empleados variarán según la planta. Los procesos de producción comprenden el pretratamiento y la fundición/refinación de la chatarra. Los métodos de pretratamiento consisten en limpieza mecánica, pirometalúrgica e hidrometalúrgica. La fundición se efectúa en hornos rotatorios o de reverbero. También pueden utilizarse hornos de inducción para fundir los materiales de alimentación de aluminio más limpios.

Los hornos de reverbero están compuestos de dos secciones: una cámara de fundición con un quemador de petróleo pesado y un crisol abierto donde se introduce chatarra de aluminio de diversos tamaños. Los hornos rotatorios consisten en un cuerpo horizontal cilíndrico montado sobre rodillos y revestido con material refractario. El horno se enciende en un extremo, normalmente usando gas o petróleo como combustible.

El alimento consiste en chatarra de procesos, latas vacías, láminas, extrusiones, chatarra comercial, viruta y metal viejo laminado o fundido. Las derivadas del proceso de fundición secundaria también se reciclan como alimento. La preclasificación de la chatarra por grupos de aleación puede reducir el tiempo de procesamiento. La chatarra suele venir contaminada con aceites o revestimientos, que deben eliminarse para reducir las emisiones y mejorar la tasa de fundición (European Commission 2001, p. 279). La escoria de sal es tratada para recuperar la sal, que se reutiliza como fundente en los hornos rotatorios. Los residuos derivados del tratamiento de la escoria de sal poseen un alto contenido de óxido de aluminio (Al₂O₃) y pueden reciclarse mediante el proceso Bayer o usarse como aditivos en la industria cementera.

El siguiente resumen del proceso es un extracto de EPA 1994:

“La mayoría de las plantas de recuperación secundaria de aluminio utilizan un procesamiento por lotes en las operaciones de fundición y refinación. El horno de fundición se utiliza para fundir la chatarra, y para eliminar las impurezas y los gases arrastrados. Luego, el aluminio líquido se bombea a un horno de conservación. Los hornos de conservación son más adecuados para la aleación final, y para hacer cualquier ajuste adicional que se necesite a fin de garantizar

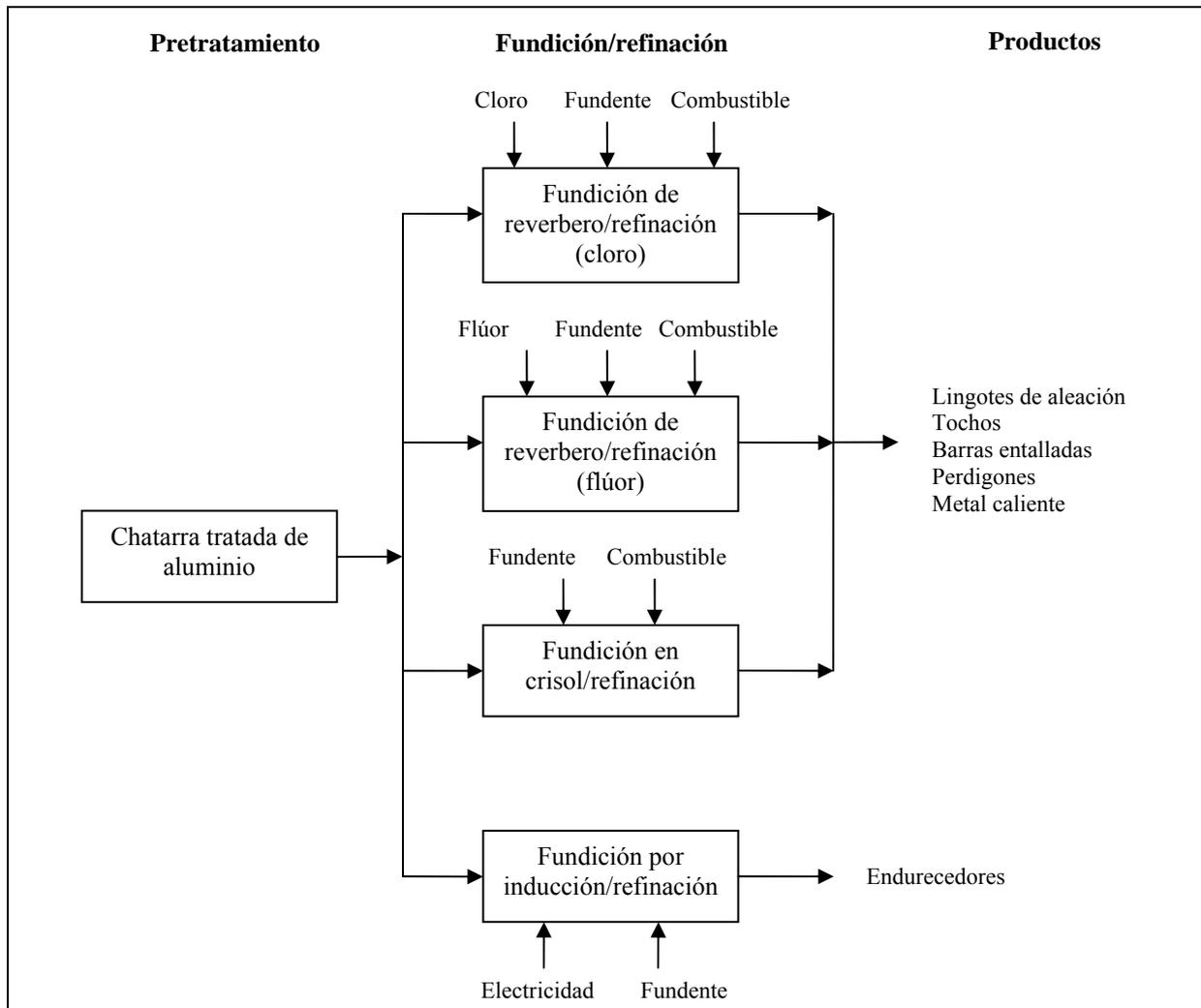
que el aluminio cumpla las especificaciones del producto. El vertido se efectúa desde los hornos de conservación, en moldes o como materia prima para máquinas de colada continua.

Las operaciones de fundición y refinación pueden tener las siguientes fases: carga, fundición, adición del fundente, eliminación de magnesio, desgasificación, aleación, eliminación de espumas, y vertido. La carga consiste en colocar la chatarra de aluminio pretratada en un baño de aluminio fundido (fondo) que se mantiene en el horno de fundición. La chatarra, mezclada con el material fundente, se coloca normalmente dentro del crisol de carga del horno, donde el calor del aluminio líquido que rodea la chatarra hace que se funda por conducción. Los materiales fundentes se combinan con los contaminantes y flotan en la superficie del aluminio, atrapando las impurezas y actuando como una barrera (con un grosor hasta de seis pulgadas) que reduce la oxidación del aluminio fundido. Para disminuir la oxidación del aluminio (pérdida de fundente) se utilizan métodos mecánicos para sumergir la chatarra en el baño lo más rápidamente posible.

Es preciso reducir el contenido de magnesio en la carga fundida. Anteriormente, al eliminarlo con cloro líquido, el cloro se inyectaba a presión para que reaccionara con el magnesio a medida que el cloro burbujeaba hacia la superficie. El cloro presurizado se introducía por medio de tubos de grafito directamente en el baño, lo que generaba altas emisiones de cloro. Este procedimiento ha sido reemplazado recientemente por otra técnica para eliminar el magnesio del aluminio por medio de cloro. Se dosifica el gas clorado en el ducto de descarga de la bomba de circulación. Se prevé que en un tiempo más se registren reducciones de emisiones de cloro (en forma de compuestos clorados). En operaciones de eliminación de magnesio se utilizan otros agentes de cloración o fundentes, como el cloruro de aluminio anhidro o las sustancias orgánicas cloradas.

La desgasificación es un proceso utilizado para eliminar gases arrastrados en el aluminio fundido. Se introducen gases inertes a alta presión en el fundido para agitarlo enérgicamente. Esta agitación hace que los gases arrastrados suban a la superficie para ser absorbidos en el fundente flotante.

En las aleaciones se combina el aluminio con un agente de aleación para de cambiar su consistencia y ductilidad. La operación de desespumado sirve para eliminar físicamente los fundentes semisólidos contaminados (escoria, impurezas o material flotante) recogidos de la superficie del fundido”.

Figura 1. Fundición secundaria de aluminio

Fuente: EPA 1994.

En diversos países se utilizan procesos artesanales, así como de pequeña escala, para recuperar el aluminio. Los límites de desempeño alcanzables no pueden aplicarse a estos procesos artesanales y de pequeña escala ya que los métodos empleados no pueden considerarse mejores técnicas disponibles ni mejores prácticas ambientales, y lo ideal sería que no se practicaran en absoluto. A veces se funde chatarra casi sin clasificar en un pequeño crisol u horno dentro un edificio o espacio techado, casi siempre mal ventilado. Este dispositivo puede encenderse con carbón vegetal, petróleo, desechos de aceite o carbón, según los factores económicos y el suministro local de combustible. En hornos de mayor tamaño, la colada puede ser tratada con fundentes y sustancias desgasificantes para mejorar la calidad del metal líquido. Los procesos artesanales y de pequeña escala para recuperación de aluminio pueden liberar muchas sustancias al medio ambiente, incluidos los contaminantes orgánicos persistentes. Convendría desalentar estos procesos en favor del uso de controles para la contaminación atmosférica adecuados en operaciones para la fundición secundaria de aluminio a mayor escala.

Sin embargo, cuando se emplean métodos artesanales y de pequeña escala para la recuperación de aluminio, pueden ponerse en práctica ciertas medidas para reducir la cantidad de contaminantes liberados al medio ambiente. Las medidas para reducir las emisiones de contaminantes orgánicos persistentes y otros contaminantes, producidas por procesos artesanales consisten en preclasificar la chatarra, seleccionar una mejor fuente de combustible (petróleo o combustibles gaseosos en lugar de carbón), buena ventilación, filtración de gases de escape, gestión apropiada de los desechos y

selección adecuada de los desgasificantes. Estas medidas pueden aplicarse con la ayuda de programas educativos y de difusión con la participación de grupos de artesanos y autoridades municipales.

La preclasificación eficaz puede ayudar a reducir de manera significativa las liberaciones de contaminantes orgánicos persistentes. La clasificación manual, en vez de mecánica, de la chatarra, es factible en algunas economías, según la relación entre el costo de la mano de obra y la disponibilidad de capital. Una capacitación y supervisión adecuadas pueden lograr que la clasificación manual de la chatarra sea muy eficaz, y tienen la posibilidad de mejorar el consumo de energía y la calidad del producto, y reducir la cantidad de escoria por eliminar. El secado de los materiales de alimentación y el precalentamiento de los refractarios, aunque emplea más combustible, reduce la producción de hidrógeno en la colada y, de así, puede mejorar la calidad del producto sin usar sustancias químicas.

Una ventilación apropiada del lugar de trabajo reducirá la exposición laboral. La extracción de vapores y de gases residuales por medio de una chimenea y un cierre con campana sobre el crisol, proporciona un tiro natural, facilita a la ventilación y permite una cierta dispersión pero no reduce las emisiones, salvo en la medida en que mejora la calidad de la combustión. El uso de petróleo o gas como combustibles disminuye la cantidad de contaminantes orgánicos persistentes formados.

En instalaciones de más grandes se pueden entubar los gases de escape y colocar controles de contaminación. Los filtros, depuradores secos o húmedos para la reducción de partículas pueden servir para controlar la contaminación pero necesitan un suministro de electricidad fiable para impulsar los ventiladores. Los depuradores húmedos requieren ajustes apropiados para recolectar, tratar y eliminar los efluentes en forma segura. Para todos los sistemas de control de contaminación se precisan disposiciones adecuadas para el manejo de residuos y se requiere que las vías de eliminación estén establecidas antes que su instalación. Si no existe tratamiento de efluentes son preferibles los dispositivos de control de contaminación atmosférica secos. Sin embargo, en muchos entornos, el almacenamiento del material particulado fino exige una atención especial y hay que tomar disposiciones en material de desechos y almacenamiento para el material capturado hasta que se defina una vía de eliminación segura. Sería conveniente el co-emplazamiento de instalaciones y la cooperación regional para gestionar y eliminar los desechos.

Se ha pensado que el uso del hexacloroetano como desgasificante para reducción de fundidos genera liberaciones importantes de contaminantes orgánicos persistentes. Se ha comprobado que el empleo de fluoruro potásico o fluoruro de aluminio y potasio como agente desgasificante es eficaz en plantas de gran tamaño; en otras se ha empleado cloro como desgasificante con resultados satisfactorios. Estas instalaciones cuentan con las medidas adecuadas de manejo y seguridad, así como con personal debidamente capacitado.

2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo

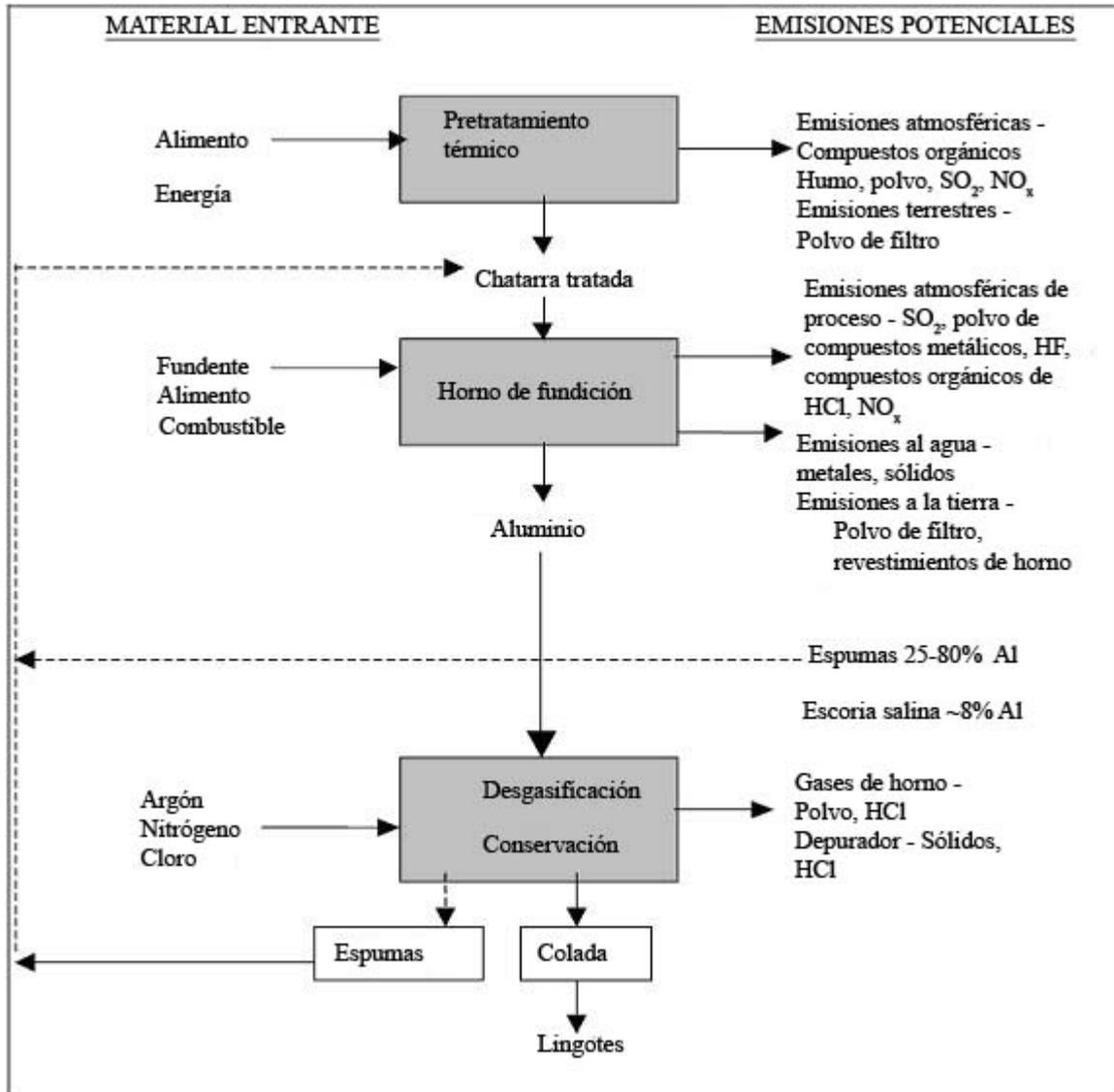
Es probable que la generación de las sustancias del Anexo C se deba a la combustión incompleta y a los materiales contaminantes presentes en el alimento, así como a la incorporación de sustancias para eliminar el magnesio además de la prevalencia de condiciones favorables para la formación de contaminantes orgánicos persistentes en el proceso.

2.1 Información general sobre emisiones de fundidoras secundarias de aluminio

Las emisiones atmosféricas potenciales son de polvo, compuestos metálicos, cloruros, óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂), y compuestos orgánicos como dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y monóxido de carbono (CO). Asimismo, puede generarse amoníaco por el almacenamiento, tratamiento y transporte inadecuado de espumas. Los compuestos clorados pueden eliminarse con depuradores húmedos o secos, y se puede disminuir su formación con un buen control y el uso de combinaciones de cloro y gases inertes. Pueden utilizarse quemadores con baja emisión de NO_x y combustibles con bajo contenido de azufre para disminuir las liberaciones de NO_x y SO₂ (European Commission 2001, p. 294–300).

“La postcombustión se emplea para destruir materiales orgánicos que salen del zona de combustión, y por otra parte, se inyectan materiales de tratamiento como cal, bicarbonato de sodio y carbono. Luego, la mayoría de las plantas utiliza filtros de manga o de cerámica (de alta eficiencia) para eliminar el polvo, y las emisiones pueden ser de 0,6 a 20 mg/ Nm³. A menudo, se encuentra un protector de chispa o una cámara de enfriamiento antes de los filtros, como protección. Se puede efectuar la recuperación de energía, y se usan con más frecuencia quemadores recuperativos (European Commission 2001).

Figura 2. Materiales entrantes y salientes en la producción secundaria de aluminio



Nota: El vapor y el polvo pueden asociarse con compuestos orgánicos volátiles y dioxinas (European Commission 2001).

2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF

Los PCDD/PCDF se forman durante la fundición de aluminio por combustión incompleta o síntesis *de novo* en presencia de compuestos orgánicos y clorados, como los fundentes, hexacloroetano, cloro, combustibles sin quemar, aceites o plásticos, en el material de alimentación. La alimentación secundaria suele estar compuesta de escoria contaminada.

“La presencia de aceites y de otros materiales orgánicos en la chatarra u otras fuentes de carbono (combustibles y agentes reductores, como el coque, parcialmente quemados) puede generar partículas de carbono finas que reaccionan con cloruros inorgánicos o cloro orgánicamente ligado a temperaturas que van de 250 °C a 500 °C para producir PCDD/PCDF. Este proceso se conoce como síntesis *de novo* y es catalizado por la presencia de metales como cobre o hierro.

Los PCDD/PCDF se destruyen a altas temperaturas (por encima de 850 °C) en presencia de oxígeno; aun así, puede haber síntesis *de novo* al enfriarse los gases en la ‘ventana de reformación’, posibilidad que puede darse en los sistemas de reducción y en partes más frías del horno, ej., el área de alimentación. Un cuidadoso diseño de los sistemas de enfriamiento para disminuir el tiempo de residencia en la ventana permite prevenir la síntesis *de novo*” (European Commission 2001, p. 133).

“Una combustión deficiente del combustible o del contenido orgánico en el material de alimentación puede producir la emisión de materiales orgánicos. Los controles efectivos de quemadores y hornos sirven para lograr una combustión óptima. Deben tenerse en cuenta las tasas de combustión máximas de los materiales orgánicos incluidos si se alimentan al horno. Se ha observado que una limpieza previa de la chatarra elimina gran parte del material orgánico y mejora la tasa de fundición. El empleo de mezclas cloradas para desgasificar y eliminar el magnesio y el uso de cloruros (fundente salino), proporcionará una fuente de cloro para la formación potencial de PCDD/PCDF” (European Commission 2001, p. 297).

A partir de la información obtenida de las operaciones secundarias de aluminio en Japón, se ha descubierto que las emisiones varían según el tipo de horno utilizado. El tipo de horno con más emisiones fue el horno de reverbero de pozo abierto. Estas unidades arrojaron promedios de 0.38 ng EQT-I/Nm³. Se cree que estos resultados se relacionan con el hecho de que es el único diseño de horno que permite la introducción de grandes trozos de material de desecho, y este material suele ser el más contaminado con compuestos orgánicos que pueden contribuir a la formación de PCDD/PCDF (Government of Japan 2005).

2.3 Liberaciones a otros medios

(European Commission 2001, p. 294–300)

“La producción de aluminio a partir de materia prima secundaria es, esencialmente, un proceso seco. Por lo general, la descarga de aguas residuales se limita al agua de enfriamiento, que suele recircular, y al agua de escorrentía pluvial de superficies y tejados. Esta última puede estar contaminada por el almacenamiento al descubierto de materias primas, como chatarra con aceite y sólidos depositados.

Las escorias salinas provienen de las mezclas de cloruro de sodio y de potasio empleadas para cubrir el metal líquido a fin de prevenir la oxidación, aumentar su rendimiento y la eficiencia térmica. Generalmente, estas escorias se producen en hornos rotatorios y pueden tener un impacto ambiental si se depositan en los suelos. Las espumas se utilizan como materia prima en otras áreas de la industria secundaria de aluminio y, a veces, son pretratadas por molienda y clasificación por aire para separar el aluminio del óxido de aluminio. Los filtros usados en el tratamiento de metales normalmente se eliminan. En algunos casos en que se usa bicarbonato de sodio para depurar los gases, los residuos sólidos pueden recuperarse con el fundente salino. Una alternativa es tratar térmicamente los polvos de filtro para destruir las dioxinas. Los revestimientos del horno y el polvo pueden recuperarse en los procesos de tratamiento de escorias salinas o ser eliminados”.

3. Procesos recomendados

Las variaciones en el material de alimentación y en el control de calidad inciden en el diseño y la configuración del proceso. Los procesos considerados mejores técnicas disponibles son el horno de reverbero, los hornos rotatorios y rotatorios basculantes, el horno de inducción y el horno vertical

Meltower. Todas las técnicas deben aplicarse junto con sistemas adecuados de recolección de gases y de reducción de emisiones.

No se dispone de información sobre procesos alternativos de fundición para el procesamiento secundario de aluminio.

4. Medidas primarias y secundarias

A continuación se analizan las medidas primarias y secundarias para reducir y eliminar los PCDD/PCDF.

4.1 Medidas primarias

Las medidas primarias se consideran técnicas para prevenir la contaminación a fin de reducir o eliminar la generación y liberación de contaminantes orgánicos persistentes. Medidas posibles:

4.1.1 Preclasificación del material de alimentación

Debería evitarse la presencia de aceites, materiales orgánicos, como plásticos y compuestos de cloro, en el material de alimentación a fin de reducir la generación de PCDD/PCDF durante una combustión incompleta o síntesis *de novo*. El material de alimentación debería clasificarse antes de la fundición para adaptarlo al tipo de horno y al sistema de reducción, y para permitir el traslado de los materiales que no sean compatibles a otras instalaciones donde puedan ser tratados. De este modo, se evitará o reducirá el uso de fundentes salinos clorados durante la fundición.

Durante el pretratamiento, deberían eliminarse los aceites, pinturas y plásticos de la chatarra. La remoción de compuestos orgánicos y clorados reducirá el potencial de formación de PCDD/PCDF. Algunos métodos utilizados son la centrifugadora de virutas o barros de amolado, el secador de virutas y otras técnicas de eliminación térmica de revestimientos. Los procesos térmicos para eliminar revestimientos y aceites deberían ir seguidos de una postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases de escape (European Commission 2001, p. 310).

La clasificación de chatarra mediante tecnología láser y de corriente parásita está en fase de prueba. Estos métodos podrían proporcionar una selección de materiales más eficiente para el reciclaje y permitirían producir aleaciones en plantas de reciclaje (European Commission 2001, p. 294–300).

4.1.2 Control efectivo del proceso

Deberían utilizarse sistemas para controlar el proceso con el propósito de mantener su estabilidad y operar con niveles paramétricos que contribuyan a disminuir la generación de PCDD/PCDF, como mantener la temperatura del horno sobre los 850 °C para destruir los PCDD/PCDF. Lo ideal es que las emisiones de PCDD/PCDF se monitoreen sin interrupción para garantizar que las liberaciones sean mínimas. Se han hecho pruebas de muestreo continuo de emisiones de PCDD/PCDF en algunos sectores (ej., la incineración de desechos), pero en este campo las investigaciones siguen en curso. De no efectuarse una vigilancia continua de PCDD/PCDF, otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y controles de regulación del sistema de captación de vapores, deberían ser monitoreadas y mantenidas ininterrumpidamente a fin de establecer condiciones de funcionamiento óptimas para disminuir las emisiones de PCDD/PCDF.

4.1.3 Eliminación del magnesio

Una medida primordial para controlar las sustancias del Anexo C es la eliminación correcta del magnesio del fundido. Se ha comprobado que el uso de tabletas de hexacloroetano genera altas liberaciones de PCDD/PCDF y, en particular, de hexaclorobenceno (HCB), por lo que esta práctica está prohibida en Europa. Se trata de un aspecto importante del proceso. Otorgar por un método de eliminación requiere una evaluación cuidadosa de las alternativas ya que intervienen factores prácticos, sanitarios y de seguridad, además de ambientales.

4.2 Medidas secundarias

Las medidas secundarias son técnicas para control de la contaminación. Estos métodos no eliminan la generación de contaminantes, pero constituyen un medio para contener y prevenir emisiones.

4.2.1 Recolección de vapores y gases

La recolección de vapores y gases debería efectuarse para el control de las emisiones derivadas de todas las etapas del proceso. Deberían emplearse sistemas de alimentación y hornos sellados. Las emisiones fugitivas deberían controlarse manteniendo una presión de aire negativa dentro del horno para evitar las fugas. Si no se dispone de una unidad sellada, deberían instalarse campanas. Puede ser necesario que el horno o reactor estén en recintos cerrados. Cuando no es factible la extracción primaria ni la contención de vapores, el horno debería encerrarse para poder extraer, tratar y descargar el aire de ventilación (European Commission 2001, p. 187–188). Otras ventajas de la recolección de vapores y gases residuales desde el techo son que el personal queda menos expuesto a vapores y metales pesados.

4.2.2 Eliminación de polvo de alta eficiencia

El material particulado que se genera durante el proceso de fundición debe eliminarse ya que este material posee una gran área superficial en la que pueden adsorberse los PCDD/PCDF, bifenilos policlorados (PCB) y HCB. Aislar y eliminar debidamente estos polvos contribuirá a controlar los PCDD/PCDF. Las partículas capturadas deberían tratarse en hornos a alta temperatura para destruir los PCDD/PCDF y recuperar metales. Como métodos posibles están los filtros de tela, depuradores secos y húmedos, y filtros de cerámica.

Depurar los gases de residuales con bicarbonato de sodio eliminará los cloruros generados por el fundente salino, produciendo cloruros de sodio, que después pueden eliminarse con filtros de tela para devolverlos al horno. Asimismo, un revestimiento catalítico en los filtros de manga podría destruir los PCDD/PCDF por oxidación y al mismo tiempo capturar el material particulado en el que se han adsorbido estos contaminantes (European Commission 2001, p. 294–300). Es importante garantizar un enfriamiento rápido (véase a continuación) para asegurarse de que no se produce formación en el sistema de reducción de polvos.

4.2.3 Postcombustión y enfriamiento rápido

Los postquemadores (cámaras de postcombustión) deberían funcionar con una temperatura mínima de 950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos (Hübner *et al.* 2000). Después de esta etapa, los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta temperaturas de menos de 250 °C. La inyección de oxígeno en la parte superior del horno favorecerá la combustión completa (European Commission 2001, p. 189).

Se ha observado que se forman PCDD/PCDF en el rango de temperaturas de 250 °C – 500 °C, y se destruyen por encima de 850 °C en presencia de oxígeno. Sin embargo, todavía puede producirse síntesis *de novo* cuando los gases se enfrían al pasar por la ventana de reformación que se produce en los sistemas de reducción y en las áreas más frías del horno. Los sistemas de enfriamiento deberían operar adecuadamente a fin de disminuir el periodo de reformación (European Commission 2001, p. 133). El enfriamiento de los gases de combustión antes de su depuración ofrece la ventaja de que reduce su volumen, lo que permite disminuir el tamaño del equipo de reducción, de los ductos, así como las necesidades de energía para el movimiento de los gases.

4.2.4 Adsorción por carbón activado

El tratamiento con carbón activado debería considerarse ya que este material es un medio ideal para la adsorción de los PCDD/PCDF debido a su gran área superficial. Las técnicas de tratamiento de gases residuales emplean reactores de lecho fijo o móvil, o la inyección de carbono en la corriente de gases seguida de sistemas para eliminación de polvo de alta eficiencia como filtros de tela. Asimismo, pueden utilizarse mezclas cal/carbono.

4.2.5 Filtros con revestimiento catalítico

Algunos investigadores japoneses han utilizado filtros con revestimiento catalítico con carácter experimental, y los resultados son alentadores. Este sistema de filtración consiste en dos filtros, uno para recolectar el hollín, y otro revestido con un catalizador para descomponer dioxinas y furanos. El trabajo experimental ha demostrado que el catalizador es eficaz para descomponer dioxinas y furanos a temperaturas de 180 °C a 200 °C.

4.3 Mejores prácticas ambientales

Las siguientes directrices provienen de la Asociación japonesa de refinadoras de aleaciones de aluminio (marzo de 2004) y pueden considerarse mejores prácticas ambientales:

He aquí algunas orientaciones prácticas. Los siguientes aspectos pueden considerarse en todas estas directrices:

- No adquirir nada que pueda generar humo. Fundir los materiales gradualmente.
- Efectuar la fundición y combustión sin generación de hollín o vapores.
- Quemar completamente el hollín y los vapores generados enseguida.
- Enfriar rápidamente a 170 °C o menos los gases de escape que están a temperaturas altas o medias.
- Controlar el CO en los gases de escape ($\text{CO} \leq 50$ ppm, gestión de la relación aire-combustible).

Directrices de operación:

1. Asuntos relacionados con los materiales y chatarra:
 - Intensificar la clasificación antes y después de ingresados los materiales.
 - Clasificar y eliminar las resinas y aceites.
 - Clasificar y eliminar las sustancias y resinas foráneas después del proceso de trituración.
 - Devolver los materiales con resinas o aceites pegados. No aceptarlos a precio de ganga.
2. Durante la combustión y fundición en la cámara:
 - Evitar, en lo posible, encender y apagar el quemador para reducir la combustión incompleta y la generación de hollín.
 - Introducir los materiales cuando el quemador esté encendido, e inflamar los vapores y hollín para una combustión secundaria.
3. Durante la combustión y fundición en crisol abierto:
 - Ajustar la relación aire-combustible midiendo la concentración de CO y O₂ en las emisiones de gases de combustión.
 - Calentar y quemar en la llama del quemador el humo y hollín derivados de los materiales depositados en el crisol abierto.
 - Ajustar el suministro de materiales para fundición conforme a la generación de humo y llama (hollín):
 - Igualar el suministro de material combustible (en forma repetitiva y gradual).
 - Procurar que no haya combustión incompleta en el espacio de combustión.
 - No permitir escapes de humo de la campana.
 - Mantenimiento regular del recolector de polvo (inspecciones periódicas y reemplazo de las mangas).

4. Durante el proceso de eliminación de magnesio:
 - Dejar un intervalo de 5 a 10 minutos entre la extinción del quemador y el comienzo de la cloruración, y entre el término de ésta y el encendido del quemador, mientras se realiza la succión de aire (descarga de gas residual).
 - Mejorar la eficiencia aumentando la temperatura inicial del proceso de fundición.
 - Clasificar los materiales mezclados según la cantidad de Mg.
 - Normalizar las cantidades de cloro y fundente empleadas.
5. Durante el secado de virutas:
 - Exigir mejoras en los residuos de corte que tienen exceso de aceite de corte (aceites de corte con alto contenido de cloro).
 - Recalentar a altas temperaturas, mantener los gases de escape del horno de secado, y enfriarlos rápidamente (es decir, tener un buen control de la temperatura).
 - Medir regularmente la concentración de CO en los gases de escape.
6. Durante la eliminación de pintura y la cocción de chatarra de lata (latas vacías):
 - Eliminar las sustancias extrañas, como la resina y las bolsas de resina.
 - Mantener la estabilidad de la operación del horno de precalentamiento, con circulación y temperaturas de los gases de escape constantes.
7. Generalidades:
 - Mantenimiento e inspección de la capacidad del recolector de polvo, reemplazo de mangas, ciclo de agitación, y presión de la succión.
 - Realizar periódicamente actividades internas de educación ambiental para los trabajadores de la fundición.
 - Fijar el objetivo para la concentración de dioxinas y furanos en los gases de escape ($< 1 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$) para plantas existentes.

5. Nuevas investigaciones

La oxidación catalítica es una nueva tecnología usada en incineradoras de desechos para eliminar las emisiones de PCDD/PCDF. Este proceso debería considerarse para la fundición secundaria de metales base ya que ha resultado efectiva en la destrucción de PCDD/PCDF en incineradoras de desechos. La oxidación catalítica, según la selección del catalizador, puede ser susceptible de envenenamiento por metales traza y otros contaminantes de los gases de escape. Se requeriría un trabajo de validación antes de usar este proceso.

La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono (CO_2) y ácido clorhídrico con un catalizador de metal precioso para que la tasa de reacción suba hasta situarse entre $370 \text{ }^\circ\text{C}$ y $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Por su parte, la incineración típica se produce a $980 \text{ }^\circ\text{C}$. Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye los PCDD/PCDF en tiempos de residencia más cortos, con un menor consumo de energía y un $> 99\%$ de eficiencia y, por lo tanto, debería ser considerada. El material particulado debería eliminarse de los gases de escape antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima. Este método es efectivo para los contaminantes en fase vapor. El ácido clorhídrico resultante es tratado en un depurador mientras que el agua y el CO_2 son liberados al aire después del enfriamiento (Parvesse 2001).

6. Resumen de medidas

La Tabla 1 y 2 presenta un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 1. Medidas para procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de aluminio

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos recomendados	Deberían considerarse diversos procesos de fundición recomendados en nuevas plantas.	Los procesos por considerar son: hornos de reverbero, hornos rotatorios y hornos rotatorios basculantes, hornos de inducción, y el horno de cubilote Meltower.	Todas las técnicas deben aplicarse junto con sistemas adecuados de recolección de gases y reducción.

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para fundidoras secundarias de aluminio

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Preclasificación del material de alimentación	Debería evitarse la presencia de aceites, plásticos y compuestos de cloro en el material de alimentación a fin de reducir la generación de PCDD/PCDF durante una combustión incompleta o por síntesis <i>de novo</i> .	Procesos por considerar son: <ul style="list-style-type: none"> • Evitar o reducir el uso de sales cloradas, de ser posible. • Eliminar aceites, pinturas y plásticos de la chatarra durante el pretratamiento. • Utilizar técnicas térmicas para eliminar revestimientos, como la centrifuga o el secador de barros de amolado. 	El material de alimentación debería clasificarse antes de la fundición para adaptarlo al tipo de horno y al sistema de reducción, y para permitir el traslado de los materiales que no sean compatibles a otras instalaciones donde puedan ser tratados. Los procesos térmicos para eliminar revestimientos y aceites deberían ir seguidos de una postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases de escape.
Control efectivo del proceso	Deberían utilizarse sistemas para controlar el proceso con el propósito de mantener su estabilidad y operar a niveles paramétricos que contribuyan a disminuir la generación de PCDD/PCDF.	Las emisiones de PCDD/PCDF pueden disminuirse con el control de otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y controles de regulación del sistema de captación de vapores después de establecer las condiciones óptimas de funcionamiento para reducir los PCDD/PCDF.	Se han hecho pruebas de muestreo continuo de emisiones de PCDD/PCDF en algunos sectores (ej., la incineración de desechos), pero en este campo las investigaciones siguen en curso.
Sustancias para eliminar el magnesio	Considerar detenidamente las opciones de sustancias y procesos de control para asegurar el tratamiento de los gases de escape.	El uso de hexacloroetano en la eliminación de magnesio puede generar altas liberaciones de PCDD/PCDF y HCB (no hay información sobre PCB) pero tiene ventajas importantes para el proceso.	

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas secundarias			
Recolección de vapores y gases	La recolección de vapores y gases debería efectuarse para el control de las emisiones derivadas de todas las etapas del proceso.	Procesos recomendados: <ul style="list-style-type: none"> • Usar sistemas de alimentación y hornos sellados • Controlar las emisiones fugitivas manteniendo una presión de aire negativa dentro del horno para evitar fugas. • Usar campanas si no se dispone de una unidad sellada. • Horno o reactor encerrado. 	Cuando no es factible la extracción primaria ni la contención de vapores, el horno debería cerrarse para poder extraer, tratar y descargar el aire de ventilación.
Eliminación de polvos de alta eficiencia	El material particulado que se genera durante el proceso de fundición debe eliminarse ya que posee una gran área superficial en la que pueden adsorberse los PCDD/PCDF. Aislar y eliminar debidamente estos polvos contribuirá a controlar los PCDD/PCDF.	Procesos recomendados: <ul style="list-style-type: none"> • Filtros de tela, depuradores secos/húmedos y filtros de cerámica. • Revestimiento catalítico en los filtros de manga para destruir los PCDD/PCDF por oxidación y, al mismo tiempo, capturar el material particulado en el que se han adsorbido estos contaminantes. 	Las partículas capturadas deberían tratarse en hornos a alta temperatura para destruir los PCDD/PCDF y recuperar metales.
Postcombustión y enfriamiento rápido	Los postquemadores deberían funcionar a temperaturas >950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos, luego los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta temperaturas de menos 250 °C.	Consideraciones: <ul style="list-style-type: none"> • Formación de PCDD/PCDF de 250 °C a 500 °C, y su destrucción a > 850 °C con O₂. • Necesidad de suficiente O₂ en el área superior del horno para una combustión completa. • Necesidad de un diseño adecuado de los sistemas de enfriamiento para disminuir el periodo de reformación. 	Todavía puede producirse síntesis <i>de novo</i> cuando los gases se enfrían al pasar por la ventana de reformación.
Adsorción por carbón activado	El tratamiento con carbón activado debería considerarse ya que este material es un medio ideal para la adsorción de los PCDD/PCDF debido a su gran área	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento con carbón activado con reactores de lecho fijo o móvil. • Inyección de carbono en la corriente de gas seguida de métodos de 	También pueden utilizarse mezclas cal/carbono.

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
	superficial.	desempolvamiento de alta eficiencia como los filtros de tela.	
Nuevas investigaciones			
Oxidación catalítica	<p>La oxidación catalítica es una nueva tecnología que debería considerarse por su alta eficiencia y su bajo consumo de energía.</p> <p>La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono (CO₂) y ácido clorhídrico mediante un catalizador de metal precioso.</p>	<p>Consideraciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Eficiencia del proceso para la fase gaseosa de los contaminantes. • Tratamiento con ácido clorhídrico con depuradores mientras que el agua y el CO₂ se liberan al aire después del enfriamiento. 	<p>Se ha demostrado que reduce los PCDD/PCDF en tiempos de residencia más cortos, con un menor consumo de energía y 99% de eficiencia.</p> <p>Deberían desempolvarse los gases de escape antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima.</p>

7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Los niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para la fundición secundaria de aluminio son < 0.5 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. *Secondary Aluminium Operations*. Background Report AP-42, Section 12.8. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf.
- European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.
- Government of Japan. 2005. *Technical Information on Measures for Dioxins Discharge Control at Secondary Aluminum Refineries*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.
- Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.
- Japan Aluminium Alloy Refiners Association. 2004. *New Operation Guidelines to Suppress DXNs Emissions Exhaust Gas*.
- Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.

Otras fuentes

- Brodie D.J. and Schmidt H.W. 1999. "Custom-Designed Fluid Bed Calciner for Nabalco Pty Ltd." In: *Proceedings of 5th International Alumina Quality Workshop*, 21–26 March 1999, Bunbury, Australia.
- Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.
- Schmidt H.W. and Stockhausen W. 2002. "Latest Developments in Circulating Fluid Bed Calcination Based on Operating Experience of Large Calciners." In: *Proceedings of 6th International Alumina Quality Workshop*, 8–13 September 2002, Brisbane, Australia.
- Schmidt H.W., Stockhausen W. and Silberberg A.N. 1996. "Alumina Calcination with the Advanced Circulating Fluid Bed Technology." In: *Light Metals* (ed. Hale W.) TMS, Pennsylvania, United States.
- UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.
- Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." *Goldschmidt Conference Abstracts 2005: The Geochemistry of Mercury* p. A705.
- Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(iv) Producción secundaria de zinc**Resumen**

La fundición secundaria de zinc consiste en la producción de zinc a partir de materiales como los polvos provenientes de la producción de aleaciones de cobre y de la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico, y los residuos derivados de los procesos de fragmentación y galvanizado de la chatarra de acero.

Los procesos de producción son: preclasificación, limpieza de pretratamiento, y trituración del alimento, exudación en hornos a 364 °C, fundición, refinación, destilación y aleación. Los contaminantes presentes en el alimento (incluidos aceites y plásticos), una combustión deficiente y temperaturas entre 250 °C y 500 °C pueden dar origen a las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.

Las mejores técnicas disponibles son: limpieza del alimento, conservación de temperaturas por encima de 850 °C, captura de vapores y gases, cámaras de postcombustión con enfriamiento rápido, adsorción con carbón activado, y despolvamiento con filtros de tela.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para fundidoras secundarias de zinc son < 0.5 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

La fundición secundaria de zinc consiste en el procesamiento de chatarra de zinc procedente de varias fuentes. El material de alimentación contiene polvos de la producción de aleaciones de cobre y de la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico (que pueden estar contaminados con las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo), residuos de la fragmentación de chatarra de acero, y chatarra de procesos de galvanizado. El método del proceso depende de la pureza, forma y grado de contaminación del zinc. La chatarra se procesa como polvo, óxido o planchas de zinc. Las tres fases generales de la producción son el pretratamiento, fundición y refinación (EPA 1981).

En el pretratamiento, la chatarra se clasifica según su contenido de zinc y necesidades de procesamiento, se limpia, tritura y clasifica por tamaños. Se utiliza un horno de exudación para calentar la chatarra a 364 °C. A esta temperatura sólo se derrite el zinc, mientras que los otros metales permanecen en estado sólido. El zinc líquido se recolecta en el fondo del horno de exudación y se recupera. La chatarra restante se enfría, recupera y se vende a otros procesadores.

Como pretratamiento se utiliza lixiviado con una solución de carbonato de sodio para convertir la escoria y espumas en óxido de zinc, y luego reducirlo a metal de zinc. Los productos de óxido de zinc se refinan en fundidoras de zinc primario.

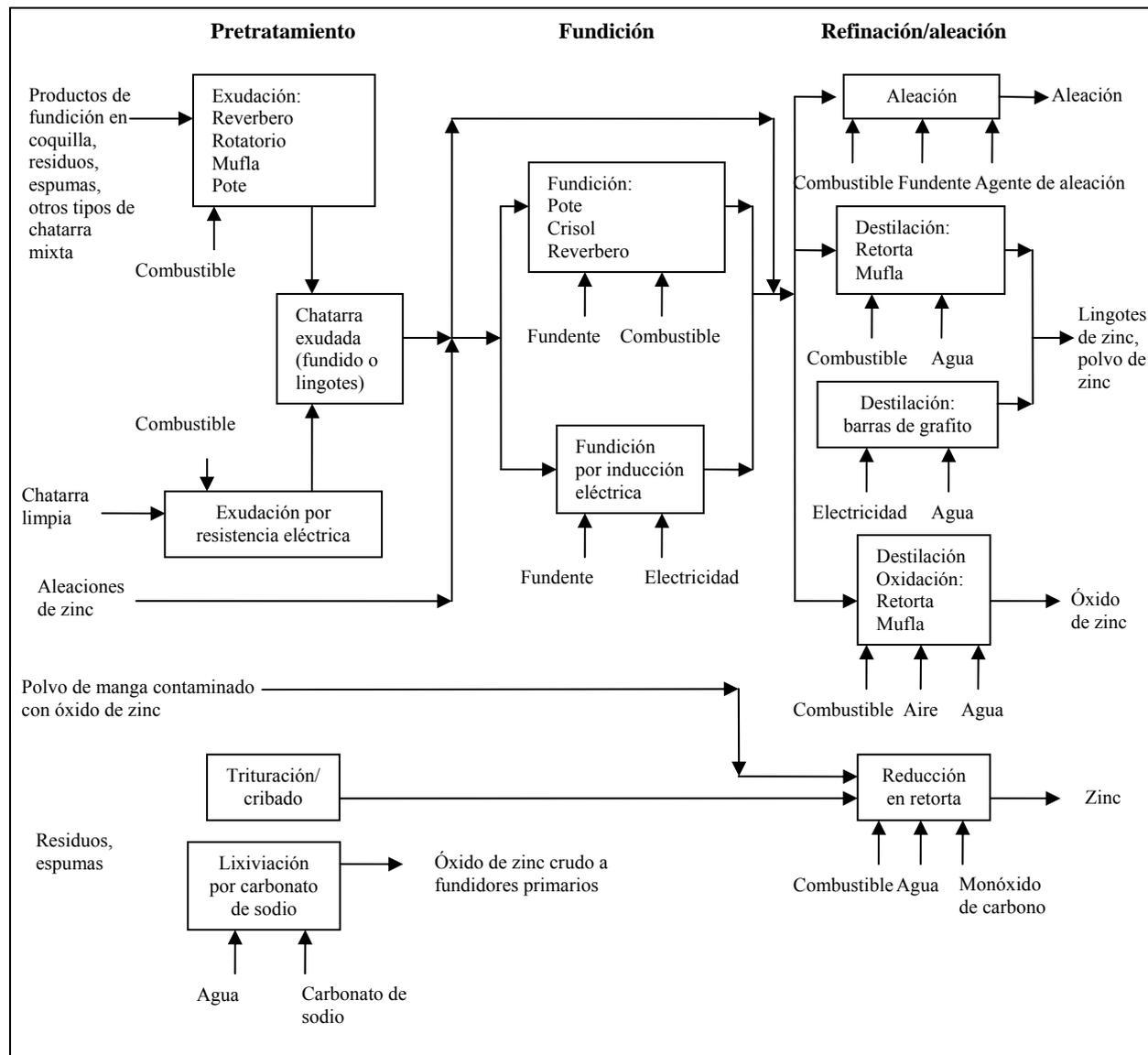
Los procesos de fundición emplean hornos de pote, crisol, reverbero, reducción e inducción eléctrica. Las impurezas se separan del zinc líquido mediante materiales fundentes. La agitación permite que los fundentes y las impurezas floten en la superficie como escoria, que se puede retirar con una espumadera. El zinc restante se vierte en moldes o se transfiere derretido para su refinación. Las aleaciones pueden producirse a partir de chatarra pretratada durante la exudación y fundición.

La refinación elimina más impurezas en la chatarra limpia de aleaciones de zinc y en el zinc vaporizado durante la fase de fundición en hornos de retorta. La destilación consiste en vaporizar el zinc a temperaturas de 982 °C a 1,249 °C en hornos de mufla o de retorta, y condensarlo como polvo de zinc o zinc líquido. Se pueden recuperar diversas formas según la temperatura, tiempo de recuperación, ausencia o presencia de oxígeno y equipos utilizados durante la condensación del vapor de zinc. La fundición en pote es una operación simple de fundición por calor indirecto en la que la

aleación que finalmente se cuela en lingotes de aleaciones de zinc está determinada por el tipo de chatarra que ingresa. Es un proceso sin destilación.

Los productos finales de los procesos de refinación son lingotes, polvo, óxido y aleaciones de zinc. La Figura 1 presenta un diagrama del proceso de producción.

Figura 1. Fundición secundaria de zinc



Fuente: EPA 1981.

Las actividades de recuperación de metal artesanales y de pequeña escala pueden ser significativas a nivel internacional, en especial en países en desarrollo y países con economías en transición. Estas actividades pueden contribuir notablemente a la contaminación y afectar la salud. Por ejemplo, la fundición artesanal de zinc es una importante fuente de emisiones atmosféricas de mercurio. Las técnicas empleadas para fundir tanto el zinc como el mercurio son muy sencillas. Los minerales se calientan unas pocas horas en un horno, y se produce metal de zinc y mercurio líquido. En muchos casos no se emplea ningún dispositivo para controlar la contaminación durante el proceso de fundición. Otros metales que se producen en actividades de recuperación artesanales o de pequeña escala son antimonio, hierro, plomo, manganeso, estaño, tungsteno, oro, plata, cobre y aluminio.

Estos procesos no se consideran mejores técnicas disponibles ni mejores prácticas ambientales. No obstante, como mínimo, debería preverse una ventilación y manejo de materiales adecuados.

2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo

La formación de las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo (los PCDD/PCDF son los más estudiados) pueden ser producto de la presencia de carbono y cloro en partes del proceso donde las temperaturas están en el rango de 250 °C a 450 °C. Cabe señalar que el uso de polvos de los hornos de arco eléctrico y de los procesos cupríferos también puede aportar altos niveles de contaminación al proceso.

2.1 Información general sobre emisiones de fundiciones de zinc secundario

Se pueden producir emisiones atmosféricas por la fundición secundaria de zinc en forma de emisiones fugitivas o de chimenea, según la antigüedad o la tecnología de la planta. Los contaminantes principales son el dióxido de azufre (SO₂), otros compuestos de azufre y nieblas ácidas, óxidos de nitrógeno (NO_x), metales (en especial, zinc) y sus componentes, polvos y PCDD/PCDF. El SO₂ se recolecta y convierte en ácido sulfúrico en plantas de ácidos al procesar material secundario con alto contenido de azufre. Las emisiones fugitivas de SO₂ pueden controlarse con una buena extracción y hornos bien sellados. Los NO_x pueden reducirse empleando quemadores con baja emisión de NO_x o de oxcombustible. El material particulado se recolecta con métodos de eliminación de polvo de alta eficiencia, como los filtros de tela, y luego se devuelve al proceso (European Commission 2001, p. 359–368).

2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF

Los PCDD/PCDF pueden formarse durante la fundición de metales como resultado del alimento contaminado (ej., polvo de horno de arco eléctrico), por una combustión incompleta, o por síntesis *de novo* producida por sustancias orgánicas inquemadas y los compuestos clorados presentes en las fases posteriores al enfriarse los gases.

“El procesamiento de chatarra impura, como la fracción no metálica procedente del fragmentador, implica probablemente la producción de diversos contaminantes, entre ellos los PCDD/PCDF. Para la recuperación de plomo y zinc se utilizan temperaturas relativamente bajas (340 °C y 440 °C). La fusión de zinc puede producirse con adición de fundentes que incluyan cloruros de zinc y de magnesio” (UNEP 2003, p. 78).

Las bajas temperaturas utilizadas en la fundición de zinc entran directamente en el rango de 250 °C a 500 °C, en el que se generan los PCDD/PCDF. La adición de fundentes clorados constituye una fuente de cloro. Pueden formarse contaminantes en la zona de combustión por combustión incompleta de compuestos orgánicos, y por síntesis *de novo* en la sección de enfriamiento del tratamiento de gases de escape. Los PCDD/PCDF se adsorben fácilmente en los materiales particulados como polvos, tortas de filtro y productos de la depuración, y pueden descargarse al medio ambiente a través de las emisiones atmosféricas, las aguas de desecho y la eliminación de residuos.

“Los PCDD/PCDF se destruyen a altas temperaturas (por encima de 850 °C) en presencia de oxígeno; aun así, puede haber síntesis *de novo* al enfriarse los gases en la ‘ventana de reformación’, posibilidad que puede darse en los sistemas de reducción y en partes más frías del horno, ej., el área de alimentación. Un cuidadoso diseño de los sistemas de enfriamiento para disminuir el tiempo de residencia en la ventana permite prevenir la síntesis *de novo*” (European Commission 2001, p. 133).

Un informe preparado por el Gobierno de Japón analizó las tecnologías para reducción de dioxinas y sus efectos en las plantas de producción secundaria de zinc en Japón. Se introdujeron diversas tecnologías para los gases de escape junto con directrices sobre mejores técnicas disponibles y

mejores prácticas ambientales en cinco plantas existentes. Se determinó que las emisiones de dioxinas variaban según el tipo de horno utilizado. Las concentraciones en las descargas de dioxinas eran de 0.91 a 40 ng EQT-I/Nm³ antes de la introducción de las tecnologías para gases de escape, y de 0.32 a 11.7 ng EQT-I/Nm³ después. Con la introducción, en el horno de reducción de una planta, de un moderno sistema de filtros de manga en dos etapas e inyección de carbón activado en dos etapas, la concentración de dioxinas se redujo de 3.30 ng EQT-I/Nm³ a 0.49 ng EQT-I/Nm³ (Government of Japan 2005).

2.3 Liberaciones a otros medios

Se originan aguas residuales de los efluentes del proceso, del agua de enfriamiento y escorrentías, y se tratan con técnicas de tratamiento para aguas residuales. Los residuos del proceso se reciclan, se tratan con métodos en las etapas finales para recuperar otros metales, o se eliminan en condiciones de seguridad. El uso de la depuración húmeda puede generar efluentes contaminados así como residuos que requieren tratamiento, la captura de partículas en seco produce residuos sólidos que pueden estar contaminados. Estos residuos precisan una gestión adecuada para evitar liberaciones.

3. Procesos recomendados

Las variaciones en el material de alimentación y la calidad del producto deseada influyen en el diseño y configuración del proceso. Estos procesos deberían aplicarse con un buen control del proceso, y sistemas de recolección de gases y de reducción. Los procesos considerados mejores técnicas disponibles son: separación física, fundición y otras técnicas de tratamiento a alta temperatura seguidas de la eliminación de cloruros (European Commission 2001, p.396).

Para el procesamiento secundario de zinc se carece de información sobre procesos alternativos a la fundición.

4. Medidas primarias y secundarias

A continuación se analizan las medidas primarias y secundarias para reducir y eliminar los PCDD/PCDF.

4.1 Medidas primarias

Las medidas primarias se consideran técnicas de prevención para reducir o eliminar la generación y liberación de contaminantes orgánicos persistentes. He aquí algunas:

4.1.1 Preclasificación del material de alimentación

El alimento contaminado, como polvos del horno de arco eléctrico y del procesamiento cuprífero, puede contener altos niveles de PCDD/PCDF y de otras sustancias que figuran en el Anexo C. Hay que asegurarse de que cualquier sustancia que se haya podido transferir al proceso sea efectivamente destruida o capturada y eliminada.

Se deberían separar del material de alimentación las impurezas, como aceites, pinturas y plásticos de la chatarra de zinc, para reducir la formación de PCDD/PCDF por combustión incompleta de compuestos orgánicos o síntesis *de novo*. No obstante, en muchos casos, el grueso del material orgánico en la carga proviene del combustible agregado. Los métodos para almacenar, manejar y pretratar el alimento depende de la distribución por tamaños, los contaminantes y el contenido de metales en el material.

Para eliminar plásticos pueden utilizarse molienda y trituración, junto con técnicas de separación neumática o por densidad. Pueden aplicarse procesos térmicos de eliminación de revestimientos y de aceites; estos procesos deberían ir seguidos de una postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases residuales (European Commission 2001, p. 232).

4.1.2 Control efectivo del proceso

Deberían usarse sistemas de control de proceso para mantener la estabilidad del mismo y para que opere según parámetros que contribuyan a disminuir la generación de PCDD/PCDF, por ejemplo, mantener la temperatura del horno por encima de 850 °C a fin de destruir los PCDD/PCDF. Lo ideal sería monitorear constantemente las emisiones de PCDD/PCDF a fin de garantizar menos liberaciones. Para algunos sectores (ej., la incineración de desechos) el muestreo continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero su aplicación a otras fuentes aún se está investigando. A falta de un monitoreo constante de PCDD/PCDF, otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y los reguladores de tiro para captación de vapores, deberían ser monitoreadas y mantenidas a fin de establecer las condiciones de funcionamiento óptimas para disminuir las emisiones de PCDD/PCDF.

4.2 Medidas secundarias

Las medidas secundarias son técnicas de control de la contaminación para contener y prevenir las emisiones. Estos métodos no evitan la formación de contaminantes. Puede usarse enfriamiento rápido para reducir o eliminar prácticamente la formación en la zona de enfriamiento, y constituye una medida primaria, aunque puede aplicarse en combinación con medidas secundarias.

4.2.1 Recolección de vapores y gases

Debería ponerse en práctica una recolección efectiva de vapores y gases de escape en todas las fases del proceso de fundición a fin de capturar las emisiones de PCDD/PCDF.

“Los sistemas para recolección de vapores utilizados pueden aprovechar los sistemas de sellado de hornos y diseñarse de forma que mantengan un [vacío] en el horno para evitar filtraciones y emisiones fugitivas. Pueden usarse sistemas que mantengan sellado el horno o sistemas de campana. Se puede ingresar el material por la campana, por medio de toberas o lanzas, y empleando válvulas rotativas robustas en los sistemas de alimentación. Un sistema de recolección de vapores [efectivo] que pueda extraer los vapores desde su origen, e independientemente de su duración, consumirá menos energía. Las mejores técnicas disponibles para los sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que usan el enfriamiento y recuperación de calor, si es factible, antes del filtro de tela”. (European Commission 2001, p. 397).

4.2.2 Eliminación de polvos de alta eficiencia

Deberían eliminarse los polvos y los compuestos metálicos del proceso de fundición ya que este material particulado tiene una gran área superficial en la que los PCDD/PCDF pueden adsorberse fácilmente. Eliminar estos polvos contribuirá a reducir las emisiones de PCDD/PCDF. Las técnicas que pueden considerarse son el uso de filtros de tela, depuradores secos y húmedos, y filtros de cerámica. El material particulado recolectado se suele reciclar en el horno.

Los filtros de tela hechos con materiales de alto rendimiento son la opción más efectiva. Algunas innovaciones para este método son los sistemas de detección de roturas de mangas, métodos de limpieza en curso de producción, y revestimientos catalíticos para destruir los PCDD/PCDF (European Commission 2001, p. 139–140).

4.2.3 Postcombustión y enfriamiento rápido

Los postquemadores (cámaras de postcombustión) deberían funcionar con una temperatura mínima de 950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos (Hübner *et al.* 2000). Después de esta etapa, los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta temperaturas de menos de 250 °C. La inyección de oxígeno en la parte superior del horno favorecerá la combustión completa (European Commission 2001, p. 189).

Se ha observado que los PCDD/PCDF se forman en el rango de temperaturas de 250 °C - 500 °C, y se destruyen por encima de 850 °C en presencia de oxígeno. Sin embargo, todavía puede producirse

síntesis *de novo* cuando los gases se enfrían al pasar por la ventana de reformación que se produce en los sistemas de reducción y en las áreas más frías del horno. Los sistemas de enfriamiento deberían operar adecuadamente a fin de disminuir el periodo de reformación (European Commission 2001, p. 133).

4.2.4 Adsorción por carbón activado

Se debería tomar en consideración el tratamiento con carbón activado para eliminar los PCDD/PCDF de los gases residuales de fundición. El carbón activado posee una gran área superficial en la que pueden adsorberse los PCDD/PCDF. Los gases residuales pueden tratarse con carbón activado en reactores de lecho fijo o móvil, o mediante la inyección de partículas de carbono a la corriente de gases, para luego eliminarlas como polvo de filtro empleando sistemas de eliminación de polvo de alta eficiencia como filtros de tela.

5. Nuevas investigaciones

La oxidación catalítica es una nueva tecnología usada en incineradoras de desechos para eliminar las emisiones de PCDD/PCDF. Este proceso debería considerarse para la fundición secundaria de metales base ya que ha resultado efectiva en la destrucción de PCDD/PCDF en incineradoras de desechos. La oxidación catalítica, según la selección del catalizador, puede ser susceptible de envenenamiento por metales traza y otros contaminantes de los gases de escape. Se requeriría un trabajo de validación antes de usar este proceso.

La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono (CO₂) y ácido clorhídrico con un catalizador de metal precioso para que la tasa de reacción suba hasta situarse entre 370 °C y 450 °C. Como referencia, la incineración típica se produce a 980 °C. Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye los PCDD/PCDF con tiempos de residencia más cortos, menor consumo de energía y > 99% de eficiencia y, por lo tanto, debería ser considerada. El material particulado debería eliminarse de los gases de escape antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima. Este método es efectivo para los contaminantes en fase vapor. El ácido clorhídrico resultante es tratado en un depurador mientras que el agua y el CO₂ son liberados al aire después del enfriamiento (Parvesse 2001).

6. Resumen de medidas

Las Tablas 1 y 2 presentan un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 1. Medidas para los procesos recomendados para nuevos fundidores secundarios de zinc

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos recomendados	Deberían considerarse diversos procesos de fundición recomendados para nuevas plantas.	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> Separación física, fundición y otras técnicas de tratamiento a altas temperaturas seguidas de la eliminación de cloruros. Uso de hornos Waelz, tipo ciclón, o convertidor para aumentar la temperatura a fin de volatilizar los metales y luego formar los óxidos que se recuperarán de los gases en la etapa de filtración. 	Estos procesos deberían aplicarse con un buen control de proceso, y sistemas de recolección de gases y de reducción. Los hornos Waelz pueden constituir una importante fuente de PCDD/PCDF (y de otras sustancias que figuran en el Anexo C), controlar su uso y funcionamiento es primordial para reducir las liberaciones totales.

Tabla 2. Resumen de las medidas primarias y secundarias para los fundidoras secundarias de zinc

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Preclasificación del material de alimentación	Los polvos de los hornos de arco eléctrico y del procesamiento cuprífero que se emplean como materia prima de zinc pueden contener altos niveles de PCDD/PCDF (y de otras sustancias del Anexo C). Se deberían separar los aceites y plásticos de la chatarra de zinc del alimento del horno para reducir la formación de PCDD/PCDF por combustión incompleta o síntesis <i>de novo</i> .	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> • Molienda y trituración, junto con técnicas de separación neumática o por densidades, para la eliminación de plásticos. • Eliminación de aceites por medio de procesos térmicos de eliminación de revestimientos y aceites. 	Los procesos térmicos para eliminación de revestimientos y de aceites deberían ser seguidos por una postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases de escape.
Control efectivo del proceso	Deberían usarse sistemas de control de proceso para mantener la estabilidad del mismo y para que opere a niveles paramétricos que contribuyan a reducir la generación de PCDD/PCDF.	Las emisiones de PCDD/PCDF pueden reducirse con el control de otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y reguladores de flujo para captura de vapores, después de haber establecido las condiciones de funcionamiento óptimas para la reducción de PCDD/PCDF.	Para algunos sectores (ej., la incineración de desechos) el muestreo continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero su aplicación en este campo todavía requiere investigación.
Medidas secundarias			
Recolección de vapores y gases	Debería ponerse en práctica una recolección efectiva de vapores y gases de escape en todas las fases del proceso de fundición a fin de capturar las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> • Sistemas de sellado de hornos para mantener un vacío adecuado en el horno y evitar filtraciones y emisiones fugitivas. • Uso de campanas. • Ingreso del material por la campana, por medio de toberas o lanzas, y empleando válvulas rotativas robustas en los sistemas de alimentación. 	Las mejores técnicas disponibles para los sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que usan el enfriamiento y recuperación de calor, si es factible, antes del filtro de tela excepto cuando se llevan a cabo como parte de la producción de ácido sulfúrico.

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Eliminación de polvo de alta eficiencia	Deberían eliminarse los polvos y los compuestos metálicos del proceso de fundición ya que este material tiene una gran área superficial en la que los PCDD/PCDF pueden adsorberse fácilmente. Eliminar estos polvos contribuiría a reducir las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> • Uso de filtros de tela, depuradores secos y húmedos y filtros de cerámica. 	Los filtros de tela hechos con materiales de alto rendimiento son la opción más efectiva. El material particulado recolectado se debería reciclar en el horno.
Postcombustión y enfriamiento rápido	Los postquemadores deberían funcionar a temperaturas > 950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos, después, los gases calientes deben enfriarse rápidamente hasta temperaturas de menos de 250 °C.	Consideraciones: <ul style="list-style-type: none"> • Formación de PCDD/PCDF entre 250 °C y 500 °C, y su destrucción a > 850 °C con O₂. • Necesidad de suficiente O₂ en la parte superior del horno para obtener una combustión completa. • Necesidad de un diseño apropiado de los sistemas de enfriamiento para disminuir el periodo de reformación. 	Todavía puede producirse síntesis <i>de novo</i> cuando los gases se enfrían al pasar por la ventana de reformación.
Adsorción por carbón activado	Debería considerarse el tratamiento con carbón activado ya que este material es un medio ideal para la adsorción de PCDD/PCDF por su gran área superficial.	Procesos por considerar: <ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento con carbón activado usando reactores de lecho fijo o móvil. • Inyección de partículas de carbono en la corriente de gas para luego eliminarlas como polvo de filtro. 	También pueden utilizarse mezclas de cal/carbón.
Nuevas investigaciones			
Oxidación catalítica	La oxidación catalítica es una nueva tecnología que debería considerarse por su alta eficiencia y bajo consumo de energía. La oxidación catalítica convierte los compuestos orgánicos en agua, CO ₂ y ácido clorhídrico usando un catalizador de metal precioso.	Consideraciones: <ul style="list-style-type: none"> • Eficiencia del proceso para la fase gaseosa de los contaminantes. • Tratamiento de ácido clorhídrico con depuradores húmedos mientras que el agua y el CO₂ se liberan al aire después del enfriamiento. 	Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye los PCDD/PCDF en tiempo de residencia más cortos, con un menor consumo de energía y 99% de eficiencia. Los gases de escape deberían tratarse para eliminar las partículas antes de la oxidación catalítica para obtener una eficiencia óptima.

7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales en materia de PCDD/PCDF en emisiones atmosféricas para las fundidoras de zinc secundario son < 0.5 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1981. *Secondary Zinc Processing*. Background Report AP-42, Section 12.14. epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf.
- European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.
- Government of Japan. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects in Secondary Zinc Production Facilities of Japan*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.
- Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf.
- Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing* 64(4):48–51.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Otras fuentes

- Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.
- UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.
- Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. "Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China." Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.
- Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.