

Sección VI

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

**Categorías de fuentes (b) de la Parte III:
Procesos térmicos de la industria metalúrgica
no mencionados en el Anexo C, Parte II**

Índice

Lista de tablas	iii
Lista de ilustraciones.....	iv
VI. B. Procesos térmicos de la industria metalúrgica no mencionados en el Anexo C, Parte II.....	1
(i) Producción secundaria de plomo	1
1. Descripción del proceso	1
2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	2
2.1 Información general sobre emisiones de fundiciones de plomo secundario	3
2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF	3
2.3 Liberaciones a otros medios	3
3. Procesos recomendados.....	3
4. Medidas primarias y secundarias.....	4
4.1 Medidas primarias	4
4.2 Medidas secundarias.....	4
5. Nuevas investigaciones	5
6. Resumen de medidas	6
7. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles	8
Referencias	8
(ii) Producción primaria de aluminio	9
1. Descripción del proceso	9
1.1 El proceso Bayer: Refinación de la bauxita en alúmina	9
1.2 El proceso Hall-Héroult: Reducción de la alúmina en aluminio por electrólisis.....	9
1.3 Producción de aluminio	10
2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	11
2.1 Emisiones de PCDD/PCDF	11
2.2 Liberaciones al suelo	12
2.3 Resultados de investigaciones pertinentes.....	12
2.4 Información general sobre liberaciones de plantas de aluminio primario	12
3. Procesos alternativos a la fundición primaria de aluminio (nuevas tecnologías).....	14
4. Medidas primarias y secundarias.....	14
4.1 Medidas primarias	14
4.2 Medidas secundarias.....	15
5. Resumen de medidas	16
6. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles	18
Referencias	18

(iii)	Producción de magnesio	19
1.	Descripción del proceso	19
1.1	Proceso de producción de magnesio a partir de materiales con óxido de magnesio	19
1.2	El proceso Pidgeon (proceso de reducción térmica).....	20
1.3	Diversos procesos y consideraciones	21
2.	Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	22
2.1	Emisiones al aire.....	22
2.2	Liberaciones a otros medios	23
3.	Procesos alternativos para la producción de magnesio	25
3.1	Proceso de deshidratación de Norsk Hydro.....	25
3.2	Recuperación del magnesio a partir de residuos de amianto en la planta de Noranda .	25
3.3	Procesamiento térmico y recuperación del magnesio a partir de chatarra.....	26
4.	Medidas primarias y secundarias.....	26
4.1	Medidas primarias	26
4.2	Medidas secundarias.....	26
5.	Nuevas investigaciones	27
6.	Resumen de medidas	27
7.	Niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones de HCB de la producción de magnesio	28
	Referencias	29
(iv)	Producción secundaria de acero	30
1.	Descripción del proceso	30
1.1	Descripción general del proceso.....	30
1.2	Alimento de horno.....	31
1.3	El horno de arco eléctrico.....	31
2.	Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	33
2.1	Emisiones	33
2.2	Liberaciones de PCDD/PCDF en fuentes de desechos sólidos y aguas residuales	37
3.	Mejoras en el proceso de horno de arco eléctrico y procesos alternativos para la fabricación de acero.....	38
3.1	Mejoras en el proceso.....	38
3.2	Procesos alternativos	38
4.	Medidas primarias y secundarias.....	39
4.1	Medidas primarias para emisiones	39
4.2	Medidas secundarias para emisiones	40
4.3	Medidas primarias y secundarias para desechos sólidos y aguas residuales	41
5.	Resumen de medidas	42
6.	Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles	45

Referencias	46
(v) Fundición primaria de metales comunes.....	47
1. Descripción del proceso	47
2. Fuentes de las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo.....	48
2.1 Liberaciones al aire.....	49
2.2 Liberaciones a otros medios	50
3. Procesos alternativos para la fundición de metales comunes	50
4. Medidas primarias y secundarias.....	50
4.1 Medidas primarias	50
4.2 Medidas secundarias.....	52
5. Nuevas investigaciones	53
6. Resumen de medidas	54
7. Niveles de desempeños asociados a mejores técnicas disponibles.....	57
Referencias	58
Otras fuentes	58

Lista de tablas

Tabla 1. Medidas para nuevas fundidoras secundarias de plomo	6
Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para fundiciones de plomo secundario	6
Tabla 3. Emisiones, efluentes, subproductos y desechos sólidos de la producción primaria de aluminio	13
Tabla 4. Medidas para plantas nuevas de producción primaria de aluminio	16
Tabla 5. Resumen de las medidas primarias y secundarias para plantas de producción primaria de aluminio	17
Tabla 6. Emisiones al aire de PCDD/PCDF de distintos procesos de producción de magnesio.....	23
Tabla 7. Emisiones de PCDD/PCDF por fuente: Hydro Magnesium Canada	23
Tabla 8. Liberaciones de PCDD/PCDF al agua de distintos procesos de producción de magnesio	24
Tabla 9. Factores de emisión en la industria del magnesio: PCDD/PCDF	24
Tabla 10. Factores de emisión en la industria del magnesio: Hexaclorobenceno (HCB).....	24
Tabla 11. Resumen de medidas primarias para plantas de magnesio	28
Tabla 12. Resumen de medidas secundarias para plantas de magnesio.....	28
Tabla 13. Medidas para nuevos hornos de arco eléctrico	42
Tabla 14. Medidas para hornos de arco eléctrico nuevos y existentes.....	42
Tabla 15. Medidas para nuevas operaciones de fundición primaria de metales comunes	54
Tabla 16. Resumen de medidas primarias y secundarias para operaciones de fundición de metales comunes	54

Lista de ilustraciones

Figura 1. Fundición secundaria de plomo	2
Figura 2 . Esquema simplificado de la producción de alúmina	10
Figura 3. Diagrama general del proceso electrolítico para producción de aluminio	11
Figura 4. Esquema del proceso de producción de magnesio a partir de recursos con óxido de magnesio	20
Figura 5. Diagrama del proceso: Planta de magnesio Timminco	21
Figura 6 Organigrama simplificado: Planta de producción de magnesio Cogburn	27
Figura 7. Sistema genérico para control de emisiones en hornos de arco eléctrico	32
Figura 8. Diagrama de flujo genérico para la fundición primaria de metales comunes	48

VI. B. Procesos térmicos de la industria metalúrgica no mencionados en el Anexo C, Parte II

(i) Producción secundaria de plomo

Resumen

La fundición secundaria de plomo consiste en producir plomo y aleaciones de plomo, mayormente a partir de baterías de vehículos de chatarra, y también de otras fuentes de plomo usado (cañerías, soldaduras, escoria, revestimientos de plomo). Los procesos de producción consisten en el pretratamiento, fundición y refinación de la chatarra. Factores como la combustión incompleta, altos niveles de aceites, plásticos y otros materiales orgánicos en el alimento, 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 implican usar un material de alimentación que no contenga plásticos ni aceites, temperaturas por encima de 850 °C en el horno, captura efectiva de los gases, cámaras de postcombustión y enfriamiento rápido, adsorción por carbón activado, y desempolvamiento con filtros de tela.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones al aire de PCDD/PCDF para fundidoras secundarias de plomo son $< 0.1 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

El siguiente resumen del proceso es un extracto de EPA 1986. La Figura 1 simplifica el proceso con un esquema.

“Las fundiciones de plomo secundario producen plomo y aleaciones de plomo a partir de material de chatarra plomifera. Más del 60 por ciento de todo el plomo secundario se obtiene de baterías de vehículos de chatarra. Otras materias primas utilizadas en la fundición secundaria de plomo son los contrapesos de llanta, tuberías, soldaduras, escorias, y revestimientos de plomo.

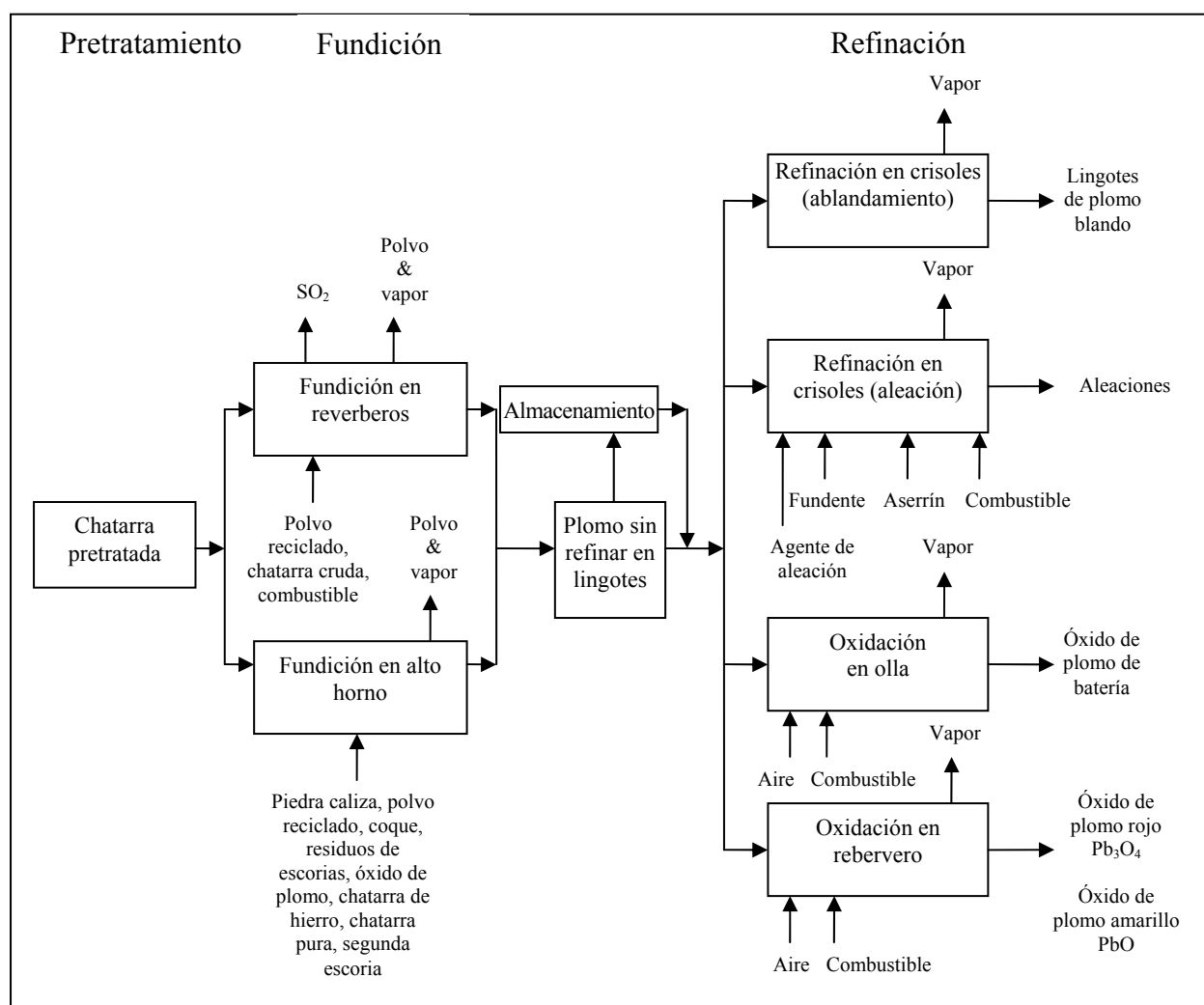
La fundición secundaria de plomo consiste en tres operaciones principales: pretratamiento, fundición, y refinación de la chatarra. El pretratamiento de la chatarra es la eliminación parcial de los contaminantes metálicos y no metálicos contenidos en la chatarra y en los residuos plomíferos. Los procesos usados para pretratar la chatarra son troceado, trituración y exudación de la batería. Se vacían y trituran las baterías, y luego se separa manualmente el plomo de los materiales no metálicos. A continuación, se exuda la chatarra de plomo separada en un horno de reverbero o rotatorio de gas o petróleo para separar el plomo de metales que tienen puntos de fusión más altos. Por lo general, se usan los hornos rotatorios para procesar chatarra y residuos con bajo contenido de plomo, mientras que los hornos de reverbero procesan la chatarra con alto contenido de plomo. De vez en cuando, el plomo parcialmente purificado se extrae para continuar su procesamiento en hornos de fundición u hornos de crisol.

En la fundición se produce plomo por fusión y separación del plomo de los contaminantes metálicos y no metálicos, y reduciendo los óxidos a plomo elemental. La fundición se efectúa en altos hornos, hornos de reverbero y rotatorios. Los materiales de carga utilizados para los altos hornos son chatarra de metal pretratada, segunda escoria, chatarra de hierro, coque, escoria reciclada, polvo de combustión, y cal. El calor que necesita el proceso para fundir el plomo es producido por la reacción del coque alimentado con el aire inyectado en el horno. En la combustión, parte del coque funde la carga, mientras que el resto reduce los óxidos de plomo a plomo elemental. A medida que la carga de plomo se funde, la cal y el

hierro suben a la superficie del baño fundido y forman un fundente que retarda la oxidación del producto de plomo. El plomo fundido fluye desde el horno a un crisol a una velocidad casi continua.

La refinación y colado del plomo crudo proveniente de los hornos de fundición pueden comportar su ablandamiento, aleación, y oxidación, según el grado de pureza o el tipo de aleación deseada. Estas operaciones pueden realizarse en hornos de reverbero; sin embargo, es más común que se utilicen hornos de tipo olla. Los hornos de aleación sólo funden y mezclan lingotes de plomo y materiales de aleación. Los materiales de aleación más comunes son el antimonio, estaño, arsénico, cobre y níquel. Los hornos de oxidación, sean unidades tipo crisol o de reverbero, son usados para oxidar el plomo y arrastrar los óxidos de plomo producido a la corriente de aire de combustión para su posterior recuperación en filtros de manga de alta eficiencia”.

Figura 1. Fundición secundaria de plomo



Fuente: EPA 1986.

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 puede ser resultado de la presencia de combustibles sin quemar y componentes orgánicos que reaccionan con compuestos clorados en zona del horno en que las temperaturas están en el rango de 250 °C a 450 °C.

2.1 Información general sobre emisiones de fundiciones de plomo secundario

Las emisiones atmosféricas generadas por la fundición secundaria de plomo pueden evacuarse en forma de emisiones fugitivas o de chimenea, según la antigüedad de la planta o su tecnología. Los contaminantes principales son dióxido de azufre (SO₂), otros compuestos de azufre y nieblas ácidas, óxidos de nitrógeno (NO_x), metales (en especial plomo) y sus compuestos, polvo y trazas de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF). El SO₂ se recolecta y convierte en ácido sulfúrico en plantas de ácidos. Las emisiones fugitivas de SO₂ pueden controlarse con una buena extracción y hornos bien sellados. El NO_x puede reducirse usando quemadores de baja emisión de NO_x u oxcombustibles. El material particulado se recolecta con métodos de alta eficiencia para eliminar polvo, como filtros de tela, y luego se devuelve al proceso (European Commission 2001, p. 359–368).

2.2 Emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF

Se forman PCDD/PCDF durante la fundición del metal base por reacción de productos de una combustión incompleta, contaminantes orgánicos y compuestos clorados sin quemar, normalmente por síntesis *de novo* en el área de enfriamiento a temperaturas entre 250 °C y 450 °C.

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, por 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

Los depuradores húmedos pueden generar efluentes líquidos y residuos sólidos susceptibles de contener sustancias del Anexo C. Estas sustancias se encontrarán en las partículas secas capturadas. Todos los residuos deben tratarse o eliminarse de manera adecuada.

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 ejerciendo un buen control, y empleando sistemas de captura de gases y de reducción. Los procesos considerados mejores técnicas disponibles son el alto horno (con un buen control del proceso), horno ISA Smelt/Ausmelt, horno rotatorio con alimentación de aire por la parte superior, horno eléctrico y horno rotatorio (European Commission 2001, p. 379).

El horno de arco eléctrico sumergido consiste en una unidad sellada para materiales mixtos de cobre y plomo. Resulta más limpio que otros procesos si el sistema de extracción de gases está correctamente diseñado y dimensionado (European Commission 2001, p. 395).

“Se ha inyectado material fino a través de las toberas del alto horno de manera satisfactoria,

reduciendo así la manipulación de material pulverulento y la energía utilizada para devolver el polvo metálico a la planta de sinterizado” (Comisión Europea, p. 404). Esta técnica disminuye las emisiones de polvo durante la carga y, por ende, reduce las liberaciones de PCDD/PCDF por adsorción en el material particulado.

No se dispone de información sobre procesos alternativos a la fundición para el procesamiento secundario de plomo.

4. Medidas primarias y secundarias

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

4.1 Medidas primarias

Las medidas primarias se consideran técnicas de prevención de la contaminación para reducir o eliminar la generación y liberación de contaminantes orgánicos persistentes. Algunas medidas posibles son las siguientes:

4.1.1 Preclasificación del material de alimentación

La chatarra debería separarse y pretratarse para eliminar compuestos orgánicos y plásticos a fin de reducir la generación de PCDD/PCDF por combustión incompleta o síntesis *de novo*. Se debería evitar alimentar los hornos con baterías enteras o con chatarra que no se ha separado por completo. Las técnicas para almacenar, manejar y pretratar el alimento serán determinadas por el tamaño y distribución de los materiales así como por los contaminantes y metales que contengan.

Para eliminar plásticos puede utilizarse la 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 para asegurarse de que se reduzcan las 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 este campo aún se está investigando. A falta de un monitoreo constante de PCDD/PCDF, otras variables como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases, así como los reguladores de tiro para captación de vapores, deberían ser monitoreados y mantenidos a fin de establecer las condiciones de funcionamiento óptimas para disminuir las emisiones de PCDD/PCDF. Como las instalaciones ser muy distintas, habría que determinar las variables que deben monitorearse en cada caso.

“Se debe prestar atención especial a la medición de la temperatura y controlar hornos y ollas empleados en la fundición de metales en este grupo a fin de evitar o disminuir la formación de vapores” (European Commission 2001, p. 390).

4.2 Medidas secundarias

Las medidas secundarias son técnicas para controlar la contaminación a fin de contener y prevenir emisiones. Estos métodos no evitan la formación de contaminantes.

4.2.1 Recolección de vapores y gases

Todas las etapas del proceso de fundición deberían tener sistemas para captura de vapores y gases residuales a fin de controlar 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 una depresión en el horno que impida 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 [eficiente] 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, excepto cuando se aplican como parte de la producción de ácido sulfúrico” (European Commission 2001, p. 397).

4.2.2 Eliminación de polvo de alta eficiencia

Deberían eliminarse los polvos y los compuestos metálicos generados durante el proceso de fundición. Este material particulado posee una gran área superficial en la que los PCDD/PCDF pueden adsorberse fácilmente. Eliminar estos polvos contribuiría 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 debería reciclarse en el horno.

Los filtros de tela hechos con materiales de buen 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 se forman PCDD/PCDF en el rango de temperatura de 250 °C a 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, seguida de su eliminación como polvo de filtro empleando sistemas de desempolvado de alta eficiencia, como los filtros de tela

5. Nuevas investigaciones

La oxidación catalítica es una tecnología incipiente utilizada 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 efectivo para destruir 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 incrementar la tasa de reacción en el rango de temperatura de 370 °C a 450 °C. Como referencia, una 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, por lo que 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 anteriormente.

Tabla 1. Medidas para nuevas fundidoras secundarias de plomo

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos recomendados	Deberían considerarse diversos procesos de fundición recomendados para nuevas instalaciones.	Procesos para consideración: <ul style="list-style-type: none"> •1 Alto horno (con buen control del proceso), horno ISA Smelt/Ausmelt, horno rotatorio con alimentación superior de aire, horno eléctrico y horno rotatorio •2 Horno de arco eléctrico sumergido (unidad sellada para materiales mixtos de cobre y plomo, más limpio que otros procesos si el sistema de extracción de gases está bien diseñado y dimensionado) •3 La inyección de material fino por las toberas del alto horno reduce manipulación de material pulverulento 	Estos procesos deberían aplicarse ejerciendo un buen control, y empleando sistemas de captura de gases y de reducción de contaminantes.

Tabla 2. Resumen de medidas primarias y secundarias para fundiciones de plomo secundario

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Preclasificación del material de alimentación	La chatarra debería separarse y pretratarse para eliminar compuestos orgánicos y plásticos a fin de reducir la generación de PCDD/PCDF por combustión incompleta o síntesis <i>de novo</i> . Las baterías deberían romperse antes de cargarse al horno, y deberían eliminarse plásticos y otros materiales no plomíferos.	Procesos para consideración: <ul style="list-style-type: none"> •Evitar introducir baterías enteras o material mal separado •Molturación y molienda, seguidas de técnicas de separación neumáticas o por densidad, para eliminar plásticos • Remover aceites mediante procesos térmicos de eliminación de revestimientos y de aceites 	Los procesos térmicos para eliminación de revestimientos y de aceites deberían ser seguidos de postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases de escape.
Control efectivo del proceso	Los sistemas de control del proceso deberían utilizarse para	Las emisiones de PCDD/PCDF pueden disminuirse controlando otras variables como temperatura,	Para algunos sectores (ej., la incineración de desechos) el muestreo

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
	mantener la estabilidad del proceso y operar a niveles paramétricos a niveles que contribuyan a reducir la generación de PCDD/PCDF.	tiempo de residencia, composición de gases, y los reguladores de tiro para captación de vapores, habiendo determinado las condiciones de funcionamiento óptimas para la reducción de PCDD/PCDF.	continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero su aplicación a este campo aún se está investigando. Se debe prestar atención especial a la medición de la temperatura y controlar hornos y ollas empleados en la fundición de metales en este grupo a fin de evitar o disminuir la formación de vapores.
Medidas secundarias			
Recolección de vapores y gases	Todas las etapas del proceso de fundición deberían tener sistemas para captura de vapores y gases residuales a fin de controlar las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos para consideración: <ul style="list-style-type: none"> •Sistemas de sellado de hornos para mantener un vacío adecuado en el horno que impida filtraciones y emisiones fugitivas •Uso de campanas •Adición del material por la campana, mediante toberas o lanzas y uso de 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, de ser factible, antes del filtro de tela.
Eliminación de polvo de alta eficiencia	Deberían eliminarse los polvos y los compuestos metálicos ya que este material particulado tiene una gran área superficial en la que PCDD/PCDF pueden adsorberse fácilmente. Eliminar estos polvos contribuiría a reducir las emisiones de PCDD/PCDF.	Procesos para consideración: <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 desempeño son la opción más efectiva. El material particulado recolectado debería reciclarse en el horno.
Postcombustión y enfriamiento rápido	Los postquemadores deberían funcionar a temperaturas de > 950 °C para garantizar la combustión completa de los compuestos orgánicos, seguidos de un enfriamiento rápido de los gases calientes hasta llegar a temperaturas inferiores a 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 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 en la ventana de reformación.
Adsorción por carbón activado	Debería considerarse el tratamiento con carbón	Procesos para consideración: <ul style="list-style-type: none"> •Tratamiento con carbón activado 	También pueden utilizarse mezclas de

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
	activado ya que este material es un medio ideal para la adsorción de PCDD/PCDF por su gran área superficial.	usando reactores de lecho fijo o móvil •Inyección de partículas de carbono a la corriente de gas seguida de su eliminación como polvo de filtro	cal/carbono
Nuevas investigaciones			
Oxidación catalítica	La oxidación catalítica es una tecnología incipiente 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 con un catalizador de metal precioso.	Consideraciones: •Eficiencia del proceso para contaminantes en fase vapor •Tratamiento de ácido clorhídrico con depuradores húmedos, mientras que el agua y CO ₂ se liberan al aire después del enfriamiento	Se ha demostrado que la oxidación catalítica destruye PCDD/PCDF con tiempos de residencia más cortos, menor consumo de energía y 99% de eficiencia. Los gases residuales 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

Los niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para fundidoras secundarias de plomo son < 0.1 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1986. *Secondary Lead Processing*. Background Report AP-42, Section 12.11. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s11.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.

(ii) Producción primaria de aluminio

Resumen

El aluminio primario se produce directamente del mineral extraído, la bauxita. La bauxita se refina en alúmina mediante el proceso Bayer. Luego, por el proceso Hall-Héroult, la alúmina se reduce a aluminio metálico por electrólisis (con ánodos de autococción, o ánodos Söderberg, o con ánodos precocidos).

Por lo general, la producción primaria de aluminio no se considera una fuente significativa de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo. No obstante, la contaminación por PCDD y PCDF puede ocurrir por los electrodos de grafito empleados en el proceso de fundición electrolítica.

Las técnicas posibles para reducir la producción y liberación de las sustancias químicas que figuran en el Anexo C provenientes del sector del aluminio primario implican mejoras en la producción y control de los ánodos, y el uso de procesos de fundición avanzados. Los niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles para emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF del sector del aluminio primario son < 0.1 ng EQT-I/Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

La producción primaria de aluminio significa la producción de aluminio a partir del mineral extraído, la bauxita. La bauxita se refina en alúmina mediante el proceso Bayer, y luego se reduce por electrólisis (proceso Hall-Héroult) en aluminio metálico. Esta sección no se refiere al proceso secundario de aluminio, que se explica en la sección V.D (iii) de las presentes directrices.

1.1 El proceso Bayer: Refinación de la bauxita en alúmina

La bauxita se refina en alúmina mediante el proceso Bayer (Figura 2). El mineral de bauxita se seca, tritura y muele para obtener un polvo que se mezcla con una solución de sosa cáustica a fin de extraer la alúmina en digestores a alta temperatura y presión. Se produce una lechada que contiene aluminato sódico disuelto y una mezcla de óxidos metálicos, llamada lodo rojo, que se retira en espesadores. El lodo rojo se lava para recuperar las sustancias químicas y se elimina. La solución de aluminato se enfría y siembra con alúmina para cristalizar la alúmina hidratada en tanques precipitadores. Los cristales se lavan y luego se calcinan en hornos rotatorios o calcinadores de lecho fluidizado o *flash* para producir óxido de aluminio o alúmina, un polvo blanco parecido a la sal de mesa.

1.2 El proceso Hall-Héroult: Reducción de la alúmina en aluminio por electrólisis

El aluminio se produce a partir de alúmina mediante electrólisis en un proceso conocido como Hall-Héroult. La alúmina se disuelve en un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro de aluminio sódico). Se pasa corriente eléctrica por el electrolito que fluye entre el ánodo y el cátodo. Se obtiene aluminio fundido, que se deposita en el fondo de la celda o cuba electrolítica, se extrae periódicamente con un sifón y se transfiere a un horno de conservación de tipo reverbero. Ahí se alea, se le agrega fundente y se desgasifica para eliminar las impurezas residuales. Finalmente, el aluminio se moldea o transporta a las plantas de fabricación.

Figura 2 . Esquema simplificado de la producción de alúmina

Fuente: Aluminium Association of Canada

1.3 Producción de aluminio

Se utilizan dos tipos de tecnologías para producir aluminio (Figura 3): las que usan ánodos de autococción (ánodos Söderberg) y las que usan ánodos precocidos.

Los ánodos Söderberg, de tecnología más antigua, se preparan *in situ* a partir de una pasta de coque de petróleo calcinado y brea de alquitrán, y se cuecen con el calor proveniente del baño de electrolito fundido. A medida que se consume el ánodo, baja más pasta por la cubierta del ánodo en un proceso que no requiere cambiar los ánodos. Se agrega periódicamente alúmina a las celdas Söderberg a través de orificios practicados en la corteza de la alúmina y el electrolito congelado que cubre el baño fundido. Según la ubicación de las barras anódicas, se conocen como celdas o cubas Söderberg de barras verticales o de barras horizontales. En plantas modernizadas, se utilizan sistemas alimentación automáticos de picado puntual, que evitan la necesidad de perforar la corteza regularmente.

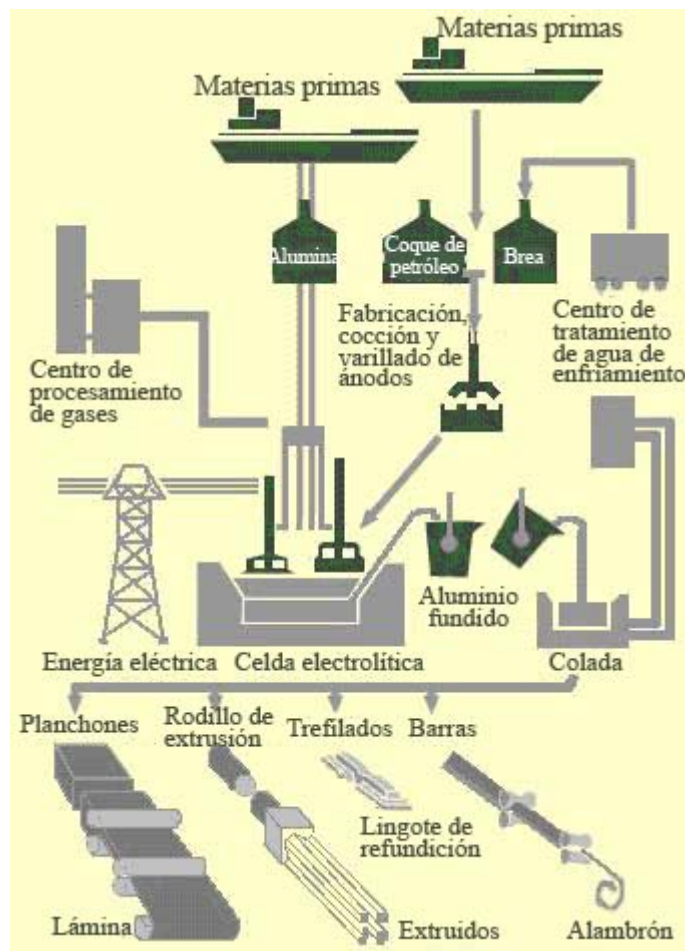
Los ánodos precocidos se fabrican en una planta de carbón con una mezcla de coque de petróleo calcinado y brea de alquitrán, con la que se forma un bloque que luego se cuece en un horno de ánodo. Las plantas que producen ánodos precocidos suelen ser parte de la planta de aluminio primario. Los ánodos precocidos bajan gradualmente en las cubas a medida que se consumen, y deben reemplazarse antes de que se consuma todo el bloque. Los restos o residuos de ánodo se limpian y vuelven a la planta de carbono para su reciclaje. Según el método de introducción de la alúmina en las celdas electrolíticas, estas se llaman celdas de ánodos precocidos con picado lateral o con picado central. Para el primer tipo, la alúmina se introduce en las celdas habiendo roto la corteza en el perímetro; en el segundo tipo de celdas, la alúmina se introduce después de romper la corteza a lo largo de la línea central de la celda o en puntos determinados de la línea central de la misma.

Normalmente, el cátodo debe reemplazarse cada cinco u ocho años por su deterioro, que puede hacer que el electrolito fundido y el aluminio penetren la barra conductora del cátodo y la cubierta de acero. El cátodo gastado, que se conoce como revestimiento gastado de cuba electrolítica, contiene sustancias tóxicas y peligrosas como cianuros y fluoruros, que deben eliminarse adecuadamente.

La alúmina fundida de las celdas se aspira periódicamente por sifón y se transfiere a crisoles. Los crisoles con metal líquido se transportan a la planta de moldeado, donde el aluminio se transfiere a los hornos de conservación, donde se agregan los elementos de aleación. Se retira la escoria (“espumas”) formada por la oxidación del aluminio fundido, y se emplean contenedores sellados para evitar que la escoria siga oxidándose. También se emplea una atmósfera de nitrógeno y argón. A continuación se elimina el sodio, magnesio, calcio e hidrógeno. El gas de tratamiento usado varía según las impurezas.

Se emplea argón o nitrógeno para retirar el hidrógeno, y mezclas de cloro con nitrógeno o argón para quitar las impurezas metálicas.

Figura 3. Diagrama general del proceso electrolítico para producción de aluminio



Fuente: Aluminium Association of Canada

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

Es poco probable que la producción primaria de aluminio sea una fuente importante de liberaciones de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), aunque es posible que genere contaminación por los electrodos de grafito (AEA Technology Environment 1999, p. 63). Por lo general, se considera que los niveles de las liberaciones de PCDD/PCDF son bajos, y se presta más atención al procesamiento térmico de los materiales de chatarra (UNEP 2003, p. 73). Este tema se analiza más a fondo en la subsección 2.3 *infra*.

2.1 Emisiones de PCDD/PCDF

Existe poca información sobre las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo, en particular sobre la formación de PCDD/PCDF a partir de los procesos de aluminio primario. Algunas publicaciones sugieren que la evaluación inicial de las emisiones indica que no se considera que los PCDD/PCDF derivados de este sector sean significativos.

Se ha informado que es poco probable que los procesos Söderber y de precocción liberen emisiones notablemente distintas por tonelada de aluminio producido (AEA Technology Environment 1999, p. 63). Los resultados de las pruebas sobre fuentes de emisión y unidades de reducción asociadas a la

fabricación de ánodos precocidos indican que los PCDD derivados de estas fuentes no son significativos. Sin embargo, deberán examinarse las emisiones si se utilizan compuestos o aditivos clorados (European Commission 2001, p. 669).

En algunos estudios se ha analizado el vapor procedente del proceso de moldeo para detectar PCDD, ya que el uso de cloro para desgasificación y la presencia de carbono en los gases de combustión pueden contribuir a la formación de PCDD. Los resultados en las naves de colada de fundiciones primarias han demostrado que las liberaciones están muy por debajo de un gramo por año (Comisión Europea 2001, p. 289). El potencial de formación de PCDD/PCDF durante los procesos de refinación en la producción primaria y secundaria de aluminio no se ha investigado totalmente. Se ha recomendado que se cuantifique esta fuente (European Commission 2001, p. 318).

2.2 Liberaciones al suelo

Se considera que la producción primaria de aluminio a partir de minerales no genera cantidades significativas de PCDD/PCDF (New Zealand Ministry for the Environment 2000). La *“Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK”* establece que puede haber posibilidades de que los electrodos de grafito estén algo contaminados con PCDD/PCDF (UK Environment Agency 1997). Los datos de Suecia sugieren que el lodo de las celdas gastado puede contener 7.8 ng EQT-Nórdico kg^{-1} . No obstante, si el cátodo es de carbono de alta pureza y el proceso de reducción no utiliza cloro o materiales clorados, es improbable la presencia de PCDD/PCDF.

El polvo metálico recuperado puede contener PCDD/PCDF ya que se utilizan cloros o productos en base a cloro para desgasificar la fracción del aluminio que se vierte en las barras de extrusión.

2.3 Resultados de investigaciones pertinentes

Existen pocos datos sobre la formación involuntaria de PCDD/PCDF en este sector. Se ha sugerido que la producción primaria de aluminio no se considera una fuente importante de liberaciones. En un artículo científico se informa de niveles no detectados de emisiones de dioxinas y furanos (ESP Environmental Ltd., 2000). Sin embargo, un estudio ruso realizado en 2001 sobre emisiones de PCDD/PCDF en la ciudad de Krasnoyarsk concluyó que la fábrica de aluminio era responsable del 70 % de las emisiones industriales de PCDD/PCDF a la atmósfera y del 22% de las liberaciones industriales al suelo (Kucherenko *et al.* 2001). Se necesitarían más estudios en esta área para determinar si la producción primaria de aluminio es o no una fuente significativa de dioxinas y furanos.

2.4 Información general sobre liberaciones de plantas de aluminio primario

Los gases de invernadero son los contaminantes principales que genera la producción de aluminio y se originan por el uso de combustibles fósiles, consumo de ánodos de carbono, y perfluorocarbonos de los efectos de ánodo. Aparte de los gases de invernadero, las fundiciones de aluminio también descargan otras emisiones atmosféricas, así como algunos desechos sólidos (revestimientos gastados de las cubas) y efluentes líquidos (SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:14).

“El uso de ánodos de carbón produce emisiones de dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de carbonilo (COS), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y óxidos de nitrógeno (NO_x). La mayor parte del azufre contenido en el ánodo de carbono se libera como COS, que no se oxidiza completamente para formar SO_2 antes de ser emitido por las chimeneas de los depuradores de gases en la sala de cubas. En la mayoría de los casos, las emisiones de azufre se producen en forma de SO_2 con un pequeño componente de COS. Se espera que la emisión de gases sulfurados de la reducción de aluminio aumente con el incremento en el contenido de azufre de los coques de petróleo empleados en la fabricación de ánodos. Los PAH son resultado de la combustión incompleta de los hidrocarburos que se encuentran en ciertas breas usadas para elaborar ánodos. El uso de ánodos precocidos casi ha eliminado las emisiones de PAH, asociadas principalmente a los ánodos Söderberg. En su mayoría, las

emisiones de NO_x provienen de la quema del combustible en el horno de cocción de ánodos” (SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:14).

“La electrolisis de alúmina también conlleva la emisión de fluoruros (fluoruros particulados y HF gaseoso) y otros materiales particulados. Actualmente, la eficiencia de eliminación de fluoruros provenientes de gases de celda, que se realiza con sistemas modernos de depuradores secos con inyección de alúmina, es superior al 99 %, y las emisiones finales de fluoruro producidas por fundidoras modernas de precocido son mucho menores. El cambio de ánodos y el enfriamiento de los residuos de los ánodos gastados son las fuentes más importantes de emisiones fugitivas de fluoruros de una fundición de aluminio, y se estima que son de cuatro a cinco veces mayores que las emisiones de chimenea (después del depurador)” (SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:16).

Por el “efecto de ánodo” se generan perfluorocarbonos en las cubas de fundición cuando la concentración de alúmina cae por debajo de cierto nivel por falta de alimentación. De preferencia, el ánodo de carbono reacciona con el flúor en la solución de criolita porque el oxígeno de la alúmina es insuficiente. Cuando esto ocurre, se produce tetrafluoruro de carbono (CF₄) y hexafluoroetano (C₂F₆), junto con un aumento repentino del voltaje. La cantidad de perfluorocarbono generada depende de la eficiencia del control de alimentación en la cuba. En cubas que no están equipadas con controles adecuados, las emisiones de perfluorocarbono provenientes de efectos de ánodo pueden constituir la fuente principal, a saber, más del 50%, de las emisiones totales de la fundición (en unidades de CO₂ equivalente). Casi cualquier cuba de alimentación puntual, controlada por computadora, puede operar con baja frecuencia de efecto de ánodo. Las tecnologías más antiguas, como las celdas Söderberg de barra vertical y horizontal, arrojan mayores coeficientes de generación de perfluorocarbono. Es típico que estas tecnologías no tengan sistemas de detección en cada cuba y que la alimentación se realice mediante un sistema a granel no automatizado. Las técnicas para controlar el proceso en fundiciones modernas de precocción permiten que las emisiones de perfluorocarbono se reduzcan a menos del 5 % de las liberaciones totales de gases de invernadero generadas por la fundición. La emisión de CO₂ del consumo de ánodos es la segunda fuente en importancia para las cubas que no cuentan con controles modernos (SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:10–11).

Tabla 3. Emisiones, efluentes, subproductos y desechos sólidos de la producción primaria de aluminio

Proceso	Emisiones al aire ^a	Efluentes	Subproductos y desechos sólidos
Refinación de alúmina	Material particulado	Aguas residuales con contenido de almidón, arena y cáusticos.	Lodo rojo, oxalato de sodio.
Producción de ánodos	Material particulado, fluoruros, hidrocarburos aromáticos policíclicos, SO ₂ , PCDD/PCDF ^b	Aguas residuales con sólidos suspendidos, fluoruros y materia orgánica.	Polvo de carbón, alquitrán, desechos refractarios.
Fundición de aluminio	CO, CO ₂ , SO ₂ , fluoruros (gaseosos y particulados), perfluorocarbonos (CF ₄ , C ₂ F ₆), hidrocarburos aromáticos policíclicos, PCDD/PCDF ^b	Efluentes húmedos del control de contaminación de aire (precipitador electrostático húmedo).	Revestimientos gastados de las cubas, desechos húmedos del control de contaminación de aire, lodos.

a. Sin incluir emisiones asociadas a la combustión.

b. Según el estudio de Krasnoyarsk (Kucherenko *et al.* 2001).

Fuente: Energetics Inc. 1997.

3. Procesos alternativos a la fundición primaria de aluminio (nuevas tecnologías)

El Convenio de Estocolmo estipula que al considerar las propuestas para la construcción de una nueva planta de aluminio primario, se dé prioridad a los procesos, técnicas o prácticas alternativas que tengan una utilidad similar pero que eviten la formación y liberación de las sustancias en cuestión.

En la actualidad se están desarrollando varias iniciativas de investigación para producir aluminio primario, reduciendo de forma concomitante el consumo de energía y las emisiones (European Commission 2001, p. 335; SNC-Lavalin Environment 2002; Welch 1999; USGS 2001; BCS Inc. 2003, p. 41–58). Estas iniciativas son:

Ánodos inertes: Ánodos sin carbón que son inertes, dimensionalmente estables, de consumo lento, y producen oxígeno en lugar de CO₂. El uso de estos ánodos evita la necesidad de una planta de ánodos de carbono (y las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos derivadas del proceso).

Cátodos humectables: Nuevos materiales para cátodos o revestimientos para cátodos existentes que permiten una mayor eficiencia energética.

Electrodos verticales, electrólisis de baja temperatura (VELTE): Este proceso utiliza un ánodo de aleación de metal refractario, un cátodo humectado y un baño electrolítico, que se mantiene saturado con alúmina a una temperatura relativamente baja de 750 °C mediante partículas de alúmina libre suspendidas en el baño. Con esta tecnología se podría producir metal de aluminio primario con menor consumo de energía, menor costo, y menor degradación ambiental que con el proceso Hall-Héroult convencional.

Tecnología de celda drenada: Los cátodos de las celdas de aluminio están revestidos con dibromuro de titanio y se elimina la almohadilla metálica, con lo que se reduce la distancia entre ánodo y cátodo, y, por consiguiente, reduce también la tensión en la celda y la pérdida de calor.

Tecnología carbotérmica: La reducción carbotérmica produce aluminio mediante una reacción química que ocurre dentro de un reactor, y necesita mucho menos espacio físico que la reacción Hall-Héroult. El resultado de este proceso sería una disminución significativa en el consumo eléctrico, y la eliminación de emisiones de perfluorocarbono derivadas de los efectos de ánodo de carbono, del peligro de los revestimientos gastados, y de las emisiones de hidrocarburos asociadas a la cocción de ánodos de carbono consumibles.

Tecnología de reducción por caolinita: La producción de aluminio por reducción de cloruro de aluminio con arcillas resulta atractiva ya que las materias primas se encuentran fácilmente y son de bajo costo. Asimismo, la termodinámica permite reacciones de conversión muy rápidas, que requieren menos consumo eléctrico y no generan residuos de bauxita.

4. Medidas primarias y secundarias

A continuación se explican las medidas primarias y secundarias para reducir las emisiones de PCDD/PCDF derivadas de los procesos de la producción primaria de aluminio.

El grado de reducción de emisiones que puede lograrse con la sola aplicación de medidas primarias no es fácil de determinar. Por lo tanto, para en las plantas existentes, se recomienda considerar la aplicación tanto de medidas primarias como de medidas secundarias.

Cabe señalar que no se han establecido medidas secundarias para controlar la formación involuntaria de PCDD/PCDF específica de las fundiciones primarias de aluminio. Las siguientes son medidas generales, y pueden producir una disminución en las emisiones contaminantes de fundiciones primarias de aluminio, como las liberaciones de PCDD/PCDF.

4.1 Medidas primarias

Por medidas primarias se entienden las medidas de prevención de contaminación que evitan o disminuyen la formación y liberación de las sustancias establecidas (material particulado, fluoruros,

hidrocarburos aromáticos policíclicos, dióxido de azufre, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y perfluorocarbonos). A veces se las denomina medidas de optimización o integración del proceso. La prevención de la contaminación se define como “el uso de procesos, prácticas, materiales, productos o energía que evitan o disminuyen la creación de contaminantes y desechos, y reducen el riesgo total para la salud humana o el medio ambiente” (véase la sección III.B de estas directrices). Cabe señalar que no se han determinado medidas primarias para PCDD/PCDF.

En el caso de fundiciones nuevas, una medida importante para prevenir la contaminación es utilizar la tecnología de precocción en lugar de la tecnología Söderberg, para la fundición de aluminio (World Bank 1998). El uso de celdas de ánodos precocidos con picado central de alúmina, con puntos múltiples de alimentación automática, se considera una mejor técnica disponible para la producción de aluminio primario (European Commission 2001, p. 325).

“Los alimentadores puntuales proporcionan una alimentación gradual y más precisa, que permite un mejor funcionamiento de la celda. Generalmente se ubican en el centro de la celda y, por lo tanto, es menos la difusión necesaria para llevar la alúmina disuelta a los puntos de reacción anódica. La adición controlada de cantidades discretas de alúmina mejora el proceso de disolución, que ayuda a aumentar la estabilidad y el control de la celda, reduce los efectos anódicos, y disminuye la formación de lodo sin disolver en el cátodo. En la jerga empresarial moderna, los alimentadores puntuales permiten el suministro de alúmina “usto a tiempo” para que el funcionamiento de la celda sea óptimo. Los dispositivos de alimentación puntual se van mejorando a medida que los controladores de celda se hacen más precisos” (BCS Inc. 2003, p. 47).

La industria también está adoptando controladores de proceso avanzados para reducir la frecuencia de los efectos anódicos y controlar variables de operación, en particular, la química del baño y la saturación de la alúmina, a fin de que las celdas se mantengan en óptimas condiciones (BCS Inc. 2003).

Las medidas primarias que pueden ayudar a reducir la formación y liberación de sustancias son (European Commission 2001, p. 326, 675–676):

- 1 Un sistema establecido para gestión ambiental, control de operación y mantenimiento
- 2 Control informatizado del proceso de electrólisis a partir de bases de datos de las celdas activas y vigilancia continua de los parámetros de operación de la celda para disminuir el consumo energético y reducir el número y duración de los efectos de ánodo
- 3 En caso de que deba reducirse el SO_2 por efectos ambientales a escala local, regional o de gran alcance, emplear, si es posible, carbono con bajo contenido de azufre para los ánodos o pasta anódica, o bien un sistema de depuración de SO_2

4.2 Medidas secundarias

Se entiende por medidas secundarias las tecnologías o técnicas de control de contaminación, que a veces se describen como tratamientos de fin de proceso. Cabe señalar que las siguientes medidas secundarias no se consideran específicas para las liberaciones de PCDD/PCDF, sino para las liberaciones de contaminantes en general.

Se ha comprobado que las siguientes medidas reducen de manera efectiva las liberaciones de la producción primaria de aluminio y deberían considerarse mejores técnicas disponibles (European Commission 2001, p. 326, 675–676):

- 1 Preparación del alimento: Moler y mezclar la materia prima en un recinto cerrado, con sistemas de extracción, uso de filtros de tela.
- 2 Celdas totalmente cubiertas con campanas, conectadas a un sistema escape de gases con filtros, cubiertas de celdas robustas, velocidad de extracción adecuada, sistema de enfriamiento sellado para los residuos de ánodo.
- 3 Captación continua de vapores de celdas superior al 99%, disminución del tiempo necesario para abrir las cubiertas y cambiar los ánodos.

- 4 Los gases del proceso primario de fundición deberían tratarse para eliminar polvo, fluoruros y fluoruro de hidrógeno mediante un depurador de alúmina y filtros de tela. La eficiencia total del depurador para fluoruro debería ser de > 99.8%, y la alúmina capturada debería emplearse en las celdas electrolíticas.
- 5 Uso de quemadores con baja emisión de NO_x o a base de oxicomcombustibles, control de la combustión de los hornos para optimizar el uso energético y reducir los hidrocarburos aromáticos policíclicos y emisiones de NO_x.
- 6 Si hay una planta de ánodos integrada, los gases del proceso deberían tratarse con un sistema de depuración de alúmina y filtros de tela, y la alúmina capturada debería utilizarse en las celdas electrolíticas. Los alquitranes de los procesos de mezclado y formación pueden tratarse con un filtro de coque.
- 7 Destrucción de cianuros, alquitranes e hidrocarburos en cámara de postcombustión si no se han eliminado con otras técnicas de reducción.
- 8 Uso de depuración húmeda o semi seca para eliminar, de ser necesario, el SO₂.
- 9 Uso de biofiltros para eliminar, de ser necesario, los componentes odoríferos.
- 10 Uso de sistemas de enfriamiento sellados o indirectos.

5. Resumen de medidas

Las tablas 4 y 5 presentan un resumen de las medidas analizadas anteriormente.

Tabla 4. Medidas para plantas nuevas de producción primaria de aluminio

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos alternativos	Debería darse prioridad a los procesos alternativos con menos efectos ambientales que las plantas de producción primaria de aluminio tradicionales.	Ejemplos: <ul style="list-style-type: none"> •Ánodos inertes •Cátodos humectables •Electrodos verticales, electrólisis de baja temperatura •Tecnología de celda drenada •Tecnología carbotérmica •Tecnología de reducción por caolinita 	Estos procesos se encuentran todavía en fase de desarrollo.
Tecnología de precocción	El uso de celdas de precocción con picado central y múltiples puntos de alimentación automática se considera una mejor técnica disponible.		
Niveles de desempeño	Se debería exigir a las nuevas plantas de producción primaria de aluminio cumplir requisitos más estrictos de desempeño y registro, asociados a mejores tecnologías y técnicas disponibles.	Deberían considerarse las medidas primarias y secundarias que figuran en la tabla 5.	No se han establecido requisitos de desempeño para las plantas primarias de aluminio en materia de liberaciones de PCDD.

Tabla 5. Resumen de las medidas primarias y secundarias para plantas de producción primaria de aluminio

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Sistema para la gestión ambiental, control de operación y mantenimiento			
Control informatizado del proceso y vigilancia	Disminuir el consumo energético y reducir el número y duración de los efectos de ánodo.		
Selección del alimento: Usar carbono con bajo contenido de azufre para los ánodos o pasta anódica	De ser necesario, controlar las emisiones de dióxido de azufre.	Puede usarse un sistema de depuración de SO ₂ .	
Medidas secundarias			
Preparación del alimento: Moler y mezclar las materias primas en recinto cerrado. Uso de filtros de tela	Evitar las liberaciones de material particulado.		
Celdas totalmente cubiertas con campanas	Usar campanas que cubran las celdas completamente a fin de capturar gases para su evacuación y filtración.		
Captación y tratamiento de vapores	La eficiencia de la captación de vapores debería ser superior al 99%. Los gases deberían tratarse para eliminar polvo, fluoruros y HF mediante un depurador de alúmina y filtros de tela.		El tiempo necesario para abrir las cubiertas y cambiar los ánodos debería ser mínimo.
Uso de quemadores con baja emisión de NO _x o a base de combustibles oxigenados	La combustión del horno debería optimizarse para reducir las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos y NO _x .		
Depurador de alúmina	Los gases de proceso de la planta de ánodos deberían tratarse con un sistema de depurador de alúmina y filtros de tela.		La alúmina debería emplearse en las celdas electrolíticas. Los alquitranes pueden tratarse en un filtro de coque.
Cámara de postcombustión	Para destruir cianuros, alquitranes e hidrocarburos aromáticos policíclicos si no se han eliminado con algún otro sistema de reducción.		
Depuración húmeda o semi seca	Para eliminar SO ₂ , de ser necesario.		
Biofiltros	Para eliminar componentes odoríferos, de ser necesario.		

6. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF del sector del aluminio primario son $< < 0.1 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

AEA Technology Environment. 1999. *Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe*. Prepared for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany, on behalf of European Commission DG Environment.

Aluminium Association of Canada. aac.aluminium.qc.ca/anglais/production/index.html.

BCS Inc. 2003. *U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspectives, Theoretical Limits and New Opportunities*. Prepared under contract for the United States Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy.

Energetics Inc. 1997. *Energy and Environmental Profile of the U.S. Aluminum Industry*. Prepared for the United States Dept of Energy, Office of Industrial Technologies, Maryland. www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/alprofile.pdf.

ESP Environmental Ltd. 2000. *Anglesey Aluminum Dioxin and Furan Emission Survey*. ESP Environmental Ltd, Carmarthenshire, Wales.

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.

Kucherenko A., Kluyev N., Yufit S., Cheleptchikov A. and Brodskij E. 2001. "Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia." *Organohalogen Compounds* 53:275–278.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

SNC-Lavalin Environment. 2002. *Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminium Production Technologies That Reduce/Eliminate Greenhouse Gases and Other Emissions*. Prepared for Environment Canada.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

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.

USGS (United States Geological Survey). 2001. *Technological Advancement: A Factor in Increasing Resource Use*. Open-File Report 01-197. pubs.usgs.gov/of/of01-197/html/app2.htm.

Welch B.J. 1999. "Aluminum Production Paths in the New Millennium." *Journal of Metals* 51:5. www.tms.org/pubs/journals/JOM/9905/Welch-9905.html.

World Bank. 1998. "Industry Sector Guidelines – Aluminum Manufacturing." In: *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. World Bank, Washington, D.C.

(iii) Producción de magnesio

Resumen

El magnesio puede producirse a partir de cloruro de magnesio puro por electrólisis de sales fundidas, o por reducción de los óxidos de magnesio con ferrosilicio o aluminio a altas temperaturas, así como por recuperación secundaria del magnesio (por ejemplo, de residuos de amianto).

En la producción de magnesio, factores como la adición de cloro o cloruros, la presencia de ánodos de carbono, y las altas temperaturas del proceso pueden llevar a la formación de sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo, y a su emisión al aire y descarga en aguas.

Entre las técnicas alternativas está la eliminación de la fuente de carbono mediante ánodos sin grafito, y la aplicación de carbón activado. No obstante, los niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles dependen del tipo de proceso y de los controles utilizados para las liberaciones al aire y agua.

1. Descripción del proceso

Son dos los procedimientos principales en la producción del metal de magnesio. En el primero se recupera el cloruro de magnesio de las materias primas y se transforma en metal por electrólisis de sales fundidas. El segundo procedimiento consiste en reducir el óxido de magnesio con ferrosilicio o aluminio a altas temperaturas. A continuación se describen ejemplos de los dos tipos de procedimiento.

También se puede recuperar y producir magnesio a partir de diversas materias primas y materiales de chatarra que contienen este metal (VAMI 2004).

1.1 Proceso de producción de magnesio a partir de materiales con óxido de magnesio

Este proceso permite producir magnesio a partir de materias primas que contienen óxido: magnesita, brucita, y serpentina, entre otras. También se puede producir magnesio utilizando materias primas que contienen sulfato de magnesio solo o mezclado con cloruros, como el agua de mar. En todos los casos, se recicla el cloro generado por la electrólisis y se utiliza para transformar el óxido o sulfato de magnesio en cloruro de magnesio (VAMI 2004).

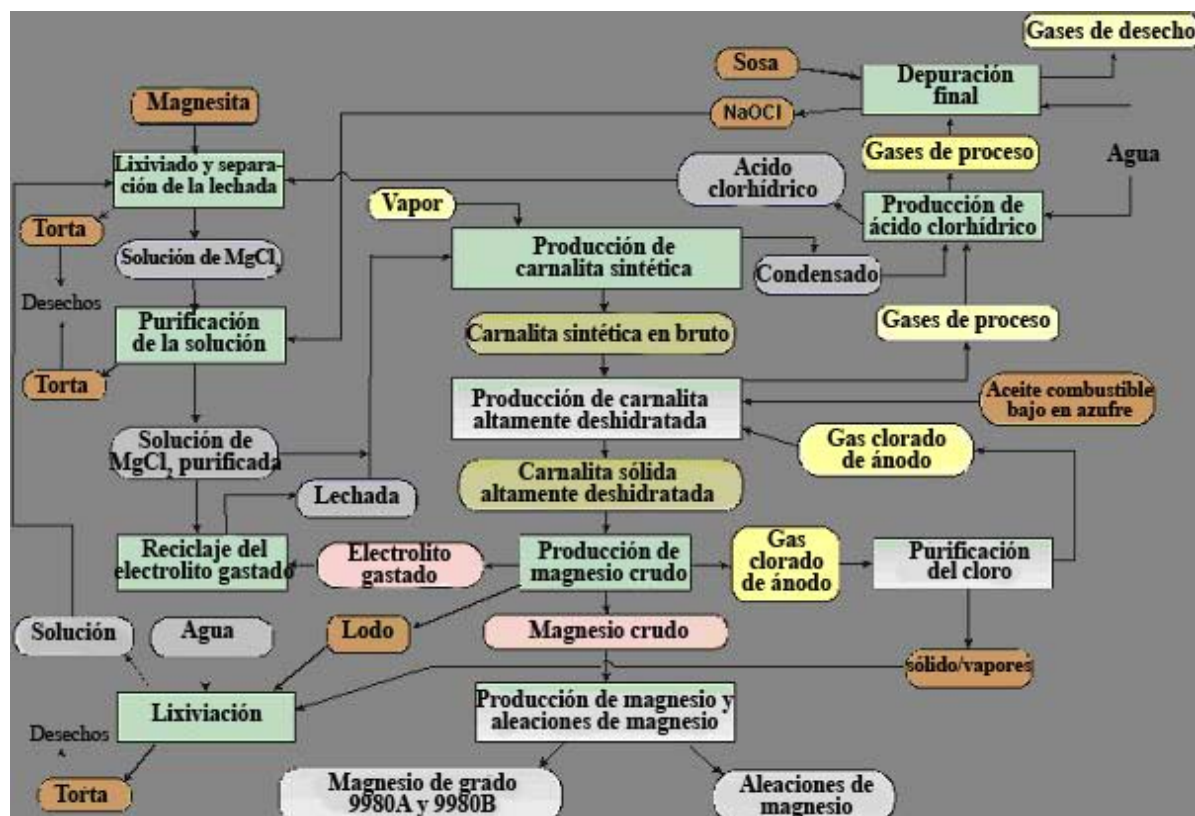
El proceso de producción de magnesio con óxidos de magnesio se compone de las siguientes etapas (véase la Figura 4):

- 1 Lixiviación de las materias primas con ácido clorhídrico y purificación de la solución obtenida.
- 2 Separación de esta solución del producto de cloruro de magnesio en forma de carnalita sintética o mezcla de cloruros.
- 3 Deshidratación del producto en un lecho fluidizado mediante una corriente de gases calientes, con cloruro de hidrógeno, generando una sustancia sólida deshidratada que contiene óxido de magnesio y agua en porcentajes menores al 0.3% de peso cada uno.
- 4 Introducción de este producto en electrolizadores o en la unidad inicial de la línea de producción y aplicación de electrólisis, con producción de magnesio y cloro.

El cloro producido por electrólisis se introduce en los quemadores de los hornos de lecho fluidizado, donde se convierte en cloruro de hidrógeno (HCl). Los gases residuales provenientes de los hornos de lecho fluidizado, que contienen HCl, se tratan con agua para elaborar ácido clorhídrico, utilizado para lixiviar la materia prima, o se neutralizan mediante suspensión acuosa de óxido de magnesio para producir solución del óxido de magnesio.

El electrolito gastado que se forma durante la electrólisis es utilizado para elaborar carnalita sintética. Todos los productos residuales que contienen cloro se usan en la producción de óxidos neutros; desde el punto de vista ambiental se trata de una ventaja significativa del proceso.

Figura 4. Esquema del proceso de producción de magnesio a partir de recursos con óxido de magnesio



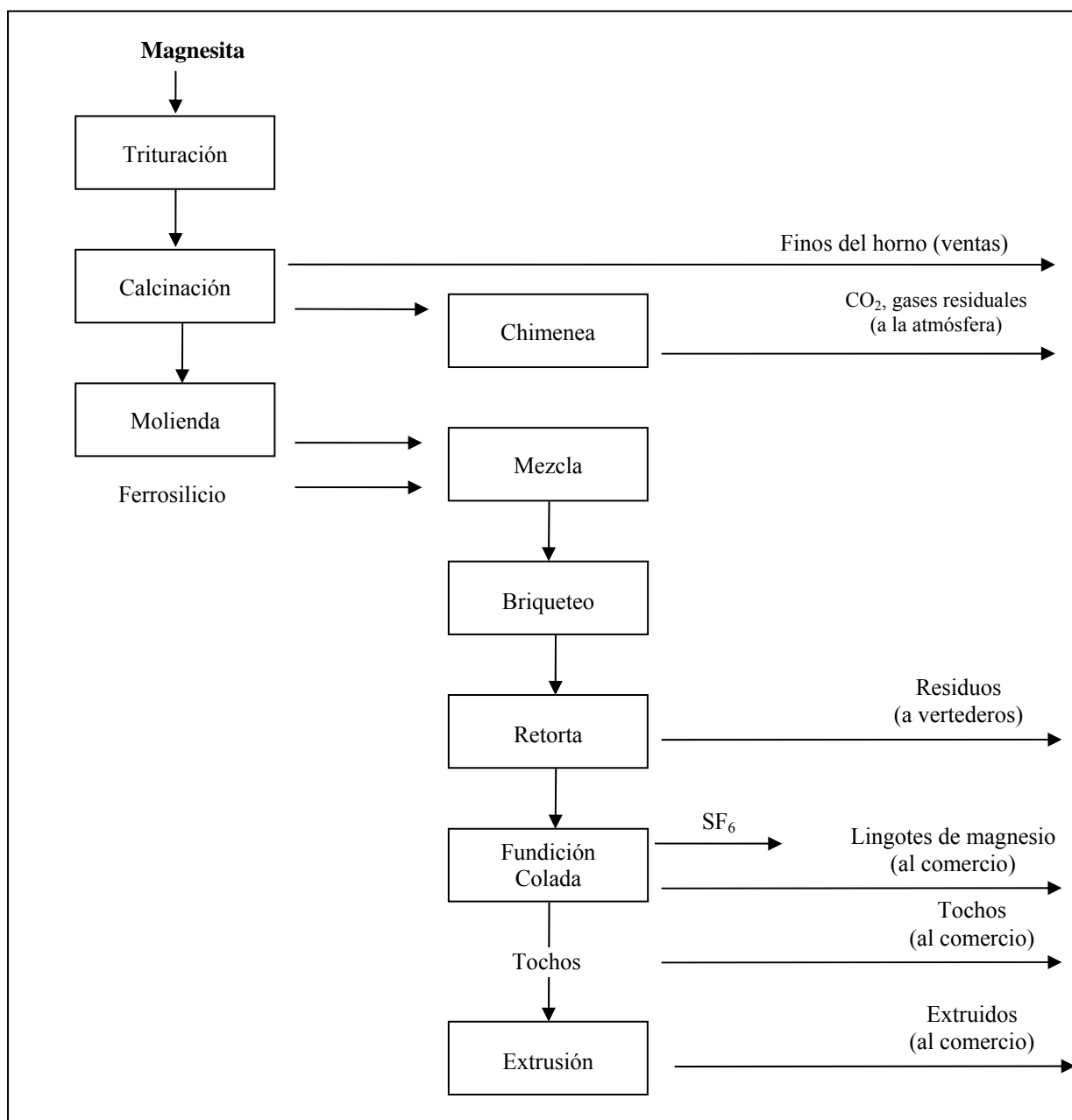
Fuente: VAMI 2004

1.2 El proceso Pidgeon (proceso de reducción térmica)

En el proceso Pidgeon se produce magnesio a partir de dolomita calcinada al vacío, a altas temperaturas, y usando silicio como agente reductor. En el proceso, el carbonato de dolomita (magnesio/calcio) finamente triturado se introduce en hornos rotatorios donde se calcina, y donde se expelen el dióxido de carbono, dejando un producto de dolomita calcinada. Después, esta dolomita se pulveriza en un molino de cilindros antes de mezclarse con ferrosilicio y espato flúor finamente molidos. La dolomita fina calcinada, el ferrosilicio y el espato flúor se pesan en lotes y se mezclan en una mezcladora rotatoria. Luego esta mezcla se briquetea en prensas especiales (Noranda Magnesium website).

Luego, las briquetas se transportan a hornos de reducción. La operación de reducción es un proceso por lotes donde se libera magnesio en forma de vapor, que se condensa en la sección enfriada por agua de la retorta fuera de la pared del horno. Después de retirarla del horno, la corona de magnesio de la manga se comprime en una prensa hidráulica. Los residuos de la carga de reducción se extraen de la retorta y se envían a un vertedero.

La Figura 5 ilustra el proceso.

Figura 5. Diagrama del proceso: Planta de magnesio Timminco

Fuente: Hatch and Associates 1995.

1.3 Diversos procesos y consideraciones

En varios países se utilizan diversos procesos térmicos para la producción de magnesio, que se basan en el proceso Pidgeon creado en Canadá en los años 1940. La dolomita calcinada (CaO:MgO) se funde con ferrosilicio (FeSi) al vacío. El magnesio se libera del fundido en forma de vapor y se condensa fuera del reactor para formar un depósito de metal que se puede sacar y refundir en lingotes para uso industrial. En muchos casos, se usa carbón para calentar la retorta, lo que puede generar emisiones importantes de contaminantes orgánicos persistentes. Se produce una escoria que contiene silicatos de hierro y calcio junto con una proporción de óxido de magnesio sin reaccionar, y también deben eliminarse las cenizas de la combustión del carbón. Si bien se usa agua para enfriamiento, no tiene que contaminarse con los desechos del proceso.

El proceso dependerá de la naturaleza de las materias primas disponibles, el tamaño de la instalación

propuesta, y la infraestructura y condiciones locales existentes. En la actualidad existen mejores procesos que disminuyen los efectos ambientales al reducir la demanda de energía. Sin embargo, estos procesos están sujetos a licencia, y no son de libre acceso. En Sudáfrica se ha desarrollado un proceso que opera en forma casi continua, que funciona con presión atmosférica (proceso Mintek) y que puede utilizarse mediante licencia. El control efectivo de las liberaciones depende de una especificación detallada de la planta y de su funcionamiento efectivo para reducir al mínimo el uso de energía y optimizar la conversión de materias primas en producto. Existen diversos métodos y la elección estará determinada por la combinación de condiciones económicas y del proceso correspondientes. Tendrán que instalarse controles apropiados para la contaminación atmosférica y preverse instalaciones adecuadas para manejar y eliminar los residuos sólidos.

La selección de un proceso que disminuya el consumo de energía puede aminorar la producción de contaminantes orgánicos persistentes. Por lo tanto, los procesos continuos tienden a usar mejor la energía ya que se necesita menos calor para que el reactor vuelva a alcanzar temperaturas operativas entre ciclos. Un proceso de uso generalizado, que puede utilizarse mediante licencia, es el proceso Magnatherm, que utiliza la inducción eléctrica para calentar la retorta en lugar de carbón. Como resultado, el combustible no emite contaminantes orgánicos persistentes. Además, este proceso funciona en forma semi continua y con un vacío menor que el del proceso Pidgeon original. El uso de petróleo o combustible gaseoso en vez de carbón puede reducir enormemente la cantidad de contaminantes orgánicos persistentes formados, y se recomienda cuando hay una red de distribución fiable de estos combustibles.

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

2.1 Emisiones al aire

2.1.1 Información general sobre emisiones de la producción de magnesio

Las plantas de producción de magnesio generan varios tipos de contaminantes durante el proceso de fabricación, en particular polvo, dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), cloro (Cl₂), ácido clorhídrico (HCl), y, en varios casos, hexafluoruro de azufre (SF₆).

El polvo y dióxido de azufre son emitidos principalmente por las calcinaciones de dolomita y óxido de magnesio (MgO), el secado de gránulos así como el tratamiento de los gases residuales generados por la cloración.

La fuente de las emisiones de óxidos de nitrógeno son las calcinaciones de dolomita y MgO, y el secado de gránulos. El cloro y ácido clorhídrico se liberan durante los procesos de electrólisis y cloración, y en el sistema de tratamiento para los gases residuales de la cloración.

El dióxido de carbono emitido proviene de todo el proceso de fabricación, pero la fuente de descargas de hexafluoruro de azufre es la nave de colada.

2.1.2 Emisiones de PCDD y PCDF

Según pruebas realizadas sobre un proceso electrolítico en una planta de producción de magnesio en Noruega, el proceso principal que provoca la formación de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD) y dibenzoburanos policlorados (PCDF) fue la transformación de gránulos de MgO y coque en cloruro de magnesio (MgCl₂) en horno a 700 °C – 800 °C, en una atmósfera con Cl₂ (Oehme, Manø and Bjerke 1989; European Commission 2001).

Asimismo, la purificación de MgO mediante HCl y láminas de grafito (“cloración”), o electrólisis de MgCl₂ con electrodos de grafito, representan otras posibles fuentes de formación de PCDD/PCDF (UNEP 2003).

La empresa Timminco Ltd, de Ontario, Canadá, que emplea la tecnología de reducción térmica del proceso Pidgeon, registró liberaciones atmosféricas de PCDD/PCDF de 0.416 g EQT-I/año (CCME

2003).

Los datos proporcionados por Noruega sobre emisiones de dioxinas de una planta que producía magnesio (Norsk Hydro), arrojaron para el periodo 1992-2001 emisiones atmosféricas que fueron aproximadamente de 0.03 a 0.25 mg EQT-I/tonelada de Mg producido. Las emisiones disminuyeron de casi 0.3 mg EQT-I/tonelada de Mg a menos de 0.1 mg EQT-I/tonelada de Mg después de instalado un sistema adicional para limpieza de gases.

(Comunicación personal, participante de Noruega, junio 2006).

La Tabla 6 muestra emisiones al aire de diferentes procesos de producción de magnesio. Adviértase que los valores que se proporcionan como representativos del desempeño de Norsk Hydro son distintos de los antes mencionados.

Tabla 6. Emisiones al aire de PCDD/PCDF de distintos procesos de producción de magnesio

Tipo de proceso	Fuente	Emisiones ¹ (ng TEQ/Nm ³)	Concentración (µg EQT/t)
	Cloración en el tratamiento de gases residuales	0.8	12
	Gases de escape de la cloración	0.8	28
	Electrólisis/cloración		13
Térmico	Reducción, refinación y fundición	0.08	3
Proceso de Norsk Hydro	–		< 1.0

Hydro Magnesium Canada registró emisiones de PCDD/PCDF al aire por un total de 0.456 g EQT-I/año², que se desglosan en la Tabla 7.

Tabla 7. Emisiones de PCDD/PCDF por fuente: Hydro Magnesium Canada

Fuente	g EQT/año
Disolución	0.001
Deshidratación	0.112
Electrólisis	0.277
Fundición	0.025
Síntesis de HCl	0.0003
Refundición de Mg	0.050

2.2 Liberaciones a otros medios

2.2.1 Agua

Los principales contaminantes del agua generados durante el proceso de fabricación de magnesio son compuestos metálicos emitidos como sólidos en suspensión. Sin embargo, los hidrocarburos clorados y PCDD/PCDF también se encuentran en las aguas residuales del proceso de electrólisis del magnesio (Tabla 8).

¹ 1 ng (nanogramo) = 1 x 10⁻¹² kilogramo (1 x 10⁻⁹ gramo); Nm³ = metro cúbico normal, volumen de gas seco medido a 0 °C y 101.3kPa. Para información sobre mediciones de toxicidad véase la sección I.C, subsección 3, de estas directrices.

² Comunicación de Hydro Magnesium Canada en la Electrolytic Magnesium Industry Bi-national Informative Meeting, Montreal, 12 de diciembre de 2000, a cargo de Jean Laperrière, Environment Chief.

Tabla 8. Liberaciones de PCDD/PCDF al agua de distintos procesos de producción de magnesio

Tipo	ng/m ³	ug EQT/t de Mg
Electrolítico	100	13
Térmico	0.08	3
Proceso de Norsk Hydro		< 0.1

Fuente: Hydro Magnesium Canada.

Los datos sobre las emisiones de Norsk Hydro del periodo 1992–2001 proporcionados por Noruega son los siguientes (Comunicación personal, participante de Noruega, junio 2006) (advirtase que los valores presentados anteriormente sobre el desempeño de Norsk Hydro son distintos a estos):

- 1 Descargas de dioxinas al agua: Aproximadamente 0.03–0.09 mg EQT-I/tonelada de Mg producida.
- 2 Descargas de hexaclorobenceno al agua: Aproximadamente 0.02–0.2 g EQT-I/ tonelada de Mg producida.

2.2.2 Suelo

Cabría esperar que el proceso de depuración húmeda utilizado para tratar las corrientes de gas generara residuos con PCDD/PCDF. Un sistema de tratamiento de aguas que implique asentar estos residuos en una laguna constituiría entonces una liberación en suelo (UNEP 2003).

Tabla 9. Factores de emisión en la industria del magnesio: PCDD/PCDF

	Factores de emisión: µg EQT/t de Mg				
	Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuos
Producción con tratamiento térmico de MgO/C en Cl ₂ sin efluentes, tratamiento de gases reducido	250	9,000	n.p.	n.p.	0
Producción con tratamiento térmico de MgO/C	50	30	n.p.	n.p.	9000
Proceso de reducción térmica	3	n.d.	n.p.	n.p.	n.p.

n.p. No procede.

n.d. No determinado.

Fuente: UNEP 2005.

Tabla 10. Factores de emisión en la industria del magnesio: Hexaclorobenceno (HCB)

	Factores de emisión: µg/kg				
	Aire	Agua	Suelo	Generadas en el proceso	Volatilizadas desde suelo
Norsk Hydro, Posrgrunn ^a	700–3,000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Norsk Hydro, Bécancour ^a	90–170	2.4	60–120	n.d.	n.d.
Noranda, Asbestos ^b	439	0	8	No estimado	~6

n.d. No determinado.

a. Fuente: Bramley 1998.

b. Fuente: Kemp 2004. Advirtase que estaba funcionando sólo el 50% de la capacidad nominal de la planta, y por lo tanto, se considera que el factor de emisión está exagerado.

3. Procesos alternativos para la producción de magnesio

Aunque la eficiencia y productividad del proceso podrían ser el motor principal del fomento y desarrollo de nuevas tecnologías alternativas, se espera que se tomen debidamente en consideración los aspectos ambientales, lo que implica que eliminar o reducir la formación de contaminantes en su fuente, y la introducción de sistemas efectivos para reducir la contaminación deberían formar parte del diseño inicial del proyecto.

3.1 Proceso de deshidratación de Norsk Hydro

En su planta de Canadá, Norsk Hydro ha desarrollado y puesto en práctica satisfactoriamente una nueva tecnología: un proceso de deshidratación de $MgCl_2$ (European Commission 2001). Las liberaciones de contaminantes, PCDD/PCDF en especial, generadas por este proceso son significativamente menores que las de procesos existentes (Tablas 9 y 10).

La planta produce salmuera de $MgCl_2$ disolviendo roca de magnesita en ácido clorhídrico. Se eliminan las impurezas, como aluminio, hierro y manganeso, del licor de lixiviación por purificación. Luego, la salmuera se somete a evaporación, granulación y secado usando la técnica de lecho fluidizado. El resultado es un producto de $MgCl_2$ anhidro.

Las celdas de electrólisis de la planta funcionan a 400 kA aproximadamente. El $MgCl_2$ en gránulos alimenta las celdas de electrólisis de manera continua desde la planta de deshidratación. Esta operación produce metal de magnesio y gas clorado. Este gas clorado reacciona con hidrógeno para producir ácido clorhídrico, que se recicla para la etapa de disolución de la magnesita. El magnesio líquido se moldea en condiciones controladas. Los productos finales son metales puros y aleaciones en forma de lingotes y barras para molienda.

3.2 Recuperación del magnesio a partir de residuos de amianto en la planta de Noranda

Una nueva tecnología utilizada por Noranda³ consiste en recuperar el magnesio de los restos de amianto (sitio web de Noranda Inc.). El proceso es el siguiente:

Transformación de la serpentina en magnesio fino: En el método patentado por Noranda, la serpentina pasa por una serie de procesos químicos y fases de filtrado para producir un cloruro de magnesio anhidro de gran pureza, que se reduce electrolíticamente a magnesio y cloro en celdas de última tecnología y alta eficiencia. El cloro se captura y recicla por completo. Las proyecciones de desempeño ambiental de la compañía contemplan niveles de emisiones no superiores a 0.09 g EQT de PCDD/PCDF al aire, usando un sistema de adsorción por carbón activado.

Preparación del alimento: El proceso Noranda comienza con serpentina crisotilo ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), un residuo mineral que contiene 23% de magnesio. El material ya se ha extraído y está depositado junto a la planta. La serpentina se tritura, criba y separa por procedimiento magnético. A continuación, el material se lixivia con ácido clorhídrico para obtener salmuera de cloruro de magnesio, junto con un residuo de sílice y hierro.

Purificación de la salmuera: Para purificar la solución de cloruro de magnesio, la salmuera pasa por otras etapas de purificación para eliminar impurezas importantes, como el boro. Las impurezas se extraen de la salmuera por precipitación.

Secado en lecho fluidizado: La salmuera de alta pureza se seca para producir cloruro de magnesio granulado, con lo que se obtiene cloruro de magnesio parcialmente deshidratado ($MgCl_2$). El HCl se recicla para usarse en la etapa de lixiviación.

Cloración del fundido: Los gránulos de cloruro de magnesio se funden en un electrolito y se tratan con un proceso de cloración que consiste en inyectar HCl gaseoso. El ácido y el agua se recuperan en el proceso para su uso en la etapa de lixiviación.

³ Esta planta se cerró indefinidamente en abril de 2003 debido a las condiciones del mercado.

Celda electrolítica: El magnesio metálico se produce por electrólisis enviando una fuerte corriente eléctrica a través del electrolito. Se lava el gas clorado producido durante la etapa de electrólisis y se combina con hidrógeno; de esta forma se reconvierte en ácido, que será reconvertido en gas y reutilizado en el proceso de cloración.

Colada: El magnesio metálico es vertido y luego moldeado en lingotes.

Purificación de emisiones: La planta de producción está equipada con depuradores de gas en todo el proceso para purificar las emisiones provenientes del proceso y la ventilación. El cloro es capturado por completo, reciclado y devuelto al proceso. Las emisiones se lavan para extraer partículas y otros contaminantes antes de su liberación a la atmósfera. El proceso no libera efluentes líquidos al medio ambiente.

3.3 Procesamiento térmico y recuperación del magnesio a partir de chatarra

Siempre que se recupere el magnesio de la chatarra habrá posibilidad de formación y liberación de las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo. Pueden usarse diversos tipos de horno.

Al igual que en otros procesos de metales secundarios, la formación de contaminantes se fomenta por combustión incompleta, materiales de alimentación contaminados, control insuficiente del proceso, temperaturas inadecuadas en el horno, y, en particular, reacciones en las zonas de enfriamiento (200 °C –450 °C).

Las emisiones disminuyen si el proceso se opera de forma eficaz, y si se aplican diversas medidas secundarias, cuando proceda, como postquemadores, enfriamiento rápido de gases, reducción efectiva del polvo, y posiblemente, inyección de carbono. Los polvos y efluentes pueden contener niveles elevados de las sustancias del Anexo C, por lo que tendrán que someterse al tratamiento correspondiente.

4. Medidas primarias y secundarias

4.1 Medidas primarias

El proceso de electrólisis es de sumo interés en lo referente a emisiones de PCDD/PCDF por la presencia de carbón y cloro en el proceso y sus altas temperaturas.

Las medidas primarias que pueden ayudar a reducir la formación y liberación de las sustancias identificadas consisten en eliminar la fuente de carbón sustituyendo el grafito por ánodos sin grafito, posiblemente ánodos metálicos. En la industria del cloro se reemplazaron los ánodos de grafito por ánodos metálicos a principios de la década de 1970, y se formaban cantidades muy pequeñas de PCDF (Eurochlor 2001).

Se ha observado que el nuevo proceso de deshidratación de $MgCl_2$ genera niveles de PCDD/PCDF mucho más bajos (Tablas 9 y 10).

Es de esperar que la planta de producción de magnesio Cogburn, que se ha proyectado en La Columbia Británica con la tecnología STI/VAMI, producirá menos hidrocarburos clorados que en Magnola por la ausencia de cloradores. Para más información, véase la subsección 5.

4.2 Medidas secundarias

Las medidas son las siguientes:

- 1 Tratamiento de efluentes mediante técnicas como la nanofiltración y el uso de un sistema de contención diseñado especialmente para residuos y efluentes sólidos.
- 2 Tratamiento de gases residuales limpiando los gases emitidos por los cloradores con una serie de depuradores húmedos y precipitadores electrostáticos húmedos antes de la incineración, y el uso de filtros de manga para limpiar y eliminar las sales arrastradas del proceso de electrólisis

del magnesio.

- 3 Uso de carbón activado: En el proyecto para producción de magnesio Cogburn hay dos sistemas para eliminar los hidrocarburos clorados, que se basan en la eliminación del carbón activado de los hidrocarburos clorados en efluentes líquidos.

5. Nuevas investigaciones

Se espera que el proyecto de producción de magnesio Cogburn en la Columbia Británica utilice la tecnología para celdas electrolíticas STI/VAMI para la descomposición de $MgCl_2$ en metal de magnesio y gas clorado (Figura 6). En la industria actual del magnesio, este proceso se realiza en celdas electrolíticas monopolares sin membrana. La tecnología STI/VAMI se basa en un concepto de flujo continuo en el que todas las celdas de la sala de celdas están conectadas. Cada celda se alimenta por separado. El magnesio y el electrolito pasan de una celda a la otra por un sistema de canales cerrados. Se recolecta el magnesio al final de la línea de producción en una celda de separación, y se extrae por sifón para moldearlo en la nave de colada. Este sistema se usa actualmente en la planta Magnesio del Mar Muerto, en Israel (Hatch and Associates 2003).

Figura 6 Organigrama simplificado: Planta de producción de magnesio Cogburn

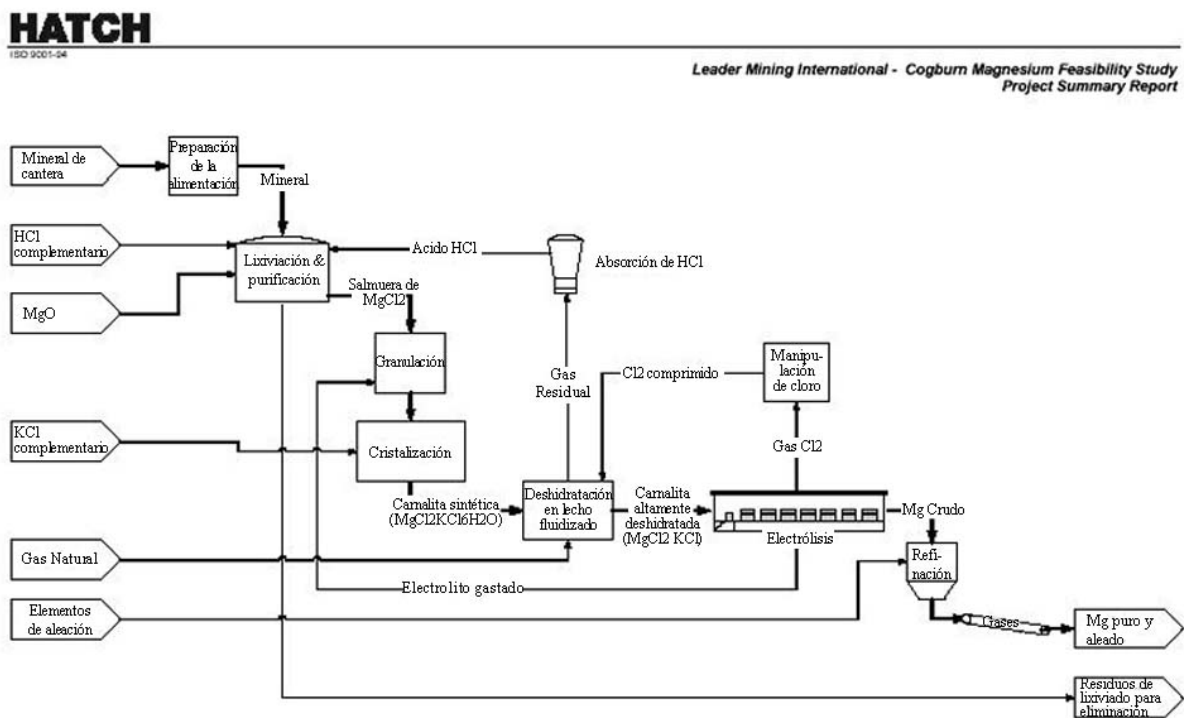


Figura 13. Planta de Producción de Magnesio Cogburn - Esquema simplificado del proceso

PR56736.011

p:\wade\156736\docs\pr56736.011.project.summary.doc

Rev. 0, Pág. 49

PR.DAT, 001.e

Fuente: Hatch and Associates 2003.

6. Resumen de medidas

Las Tablas 11 y 12 presentan un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 11. Resumen de medidas primarias para plantas de magnesio

Medida	Descripción	Consideraciones
Procesos alternativos	Se debería dar prioridad a los procesos alternativos con menos efectos ambientales que los procesos tradicionales para fabricación de magnesio.	Ejemplos: <ul style="list-style-type: none"> • Proceso de deshidratación de salmuera de MgCl₂, de Norsk Hydro • Eliminación de fuente de carbono: reemplazar ánodos de grafito por ánodos sin grafito
Calidad del alimento	Una mayor disponibilidad de chatarra y otras materias primas con magnesio haría su uso atractivo para la fundición.	Las fundiciones deberían asegurarse de usar sólo chatarra de buena calidad, sin contaminantes.
Técnicas de pretratamiento	Las calcinaciones de dolomita origina una cantidad significativa de polvo.	El uso de un calcinador de suspensión de gas podría reducirla de forma significativa.

Tabla 12. Resumen de medidas secundarias para plantas de magnesio

Medida	Descripción	Consideraciones
Tratamiento de gases residuales	Los gases residuales de los hornos de cloración en plantas de magnesio contienen contaminantes como PCDD, PCDF e hidrocarburos clorados.	Con depuradores húmedos y precipitadores electrostáticos húmedos se eliminan los aerosoles. Luego, en la incineración se destruyen PCDD/PCDF y otros compuestos orgánicos volátiles. También se utiliza carbón activado para adsorber contaminantes.
Tratamiento de efluentes	Las aguas residuales recolectadas de las diversas secciones de la planta de magnesio, como efluentes de depuración derivados de la etapa de cloración, contienen PCDD/PCDF e hidrocarburos clorados.	Retirar los sólidos por floculación, sedimentación y filtración, y luego inyectar carbón activado para eliminar los contaminantes.

7. Niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones de HCB de la producción de magnesio

No se han determinado niveles asociados a mejores técnicas disponibles para el HCB emitido por los distintos procesos de producción de magnesio.

Referencias

- Bramley M.J. 1998. *Dioxin and Hexachlorobenzene Releases from Magnesium Production in North America: Lessons from Noranda's Magnola Project in Asbestos, Quebec*. Greenpeace, Canada.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2003. *Status of Activities Related to Dioxins and Furans Canada-Wide Standards*. CCME, Winnipeg.
www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_sector_status_rpt_e.pdf.
- Eurochlor. 2001. *Effect of Dioxins on Human Health*. www.eurochlor.org/chlorine/issues/dioxins.htm.
- 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.
- Hatch and Associates. 1995. *Addendum to Primary Non-Ferrous Smelting and Refining Sector in Canada: Magnesium*. Prepared for Environment Canada.
- Hatch and Associates. 2003. *Binder No. 1 Project Summary For Production Feasibility Study For Cogburn Magnesium Plant*. Prepared for Leader Mining International.
www.leadermining.com/Binder_No1_Project_Summary.pdf.
- Noranda Inc. *Noranda Magnesium – A Production Breakthrough*.
my.noranda.com/Noranda/magnesium/Introducing+Noranda+Magnesium/A+Production+Breakthrough/_A+Production+Breakthrough.htm.
- Noranda Magnesium. *Magnesium Production: Thermal Reduction – Pidgeon Process*.
www.norandamagnesium.com/.
- Norsk Hydro. 2001. *Environmental Report 2001, Light Metals: Specific Values*.
www.hydro.com/de/global_commitment/environment/reports/light_metals_main.html.
- Oehme M., Larssen S. and Brevik E.M. 1991. "Emission Factors of PCDD/CDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment." *Chemosphere* 23:1699–1708.
- 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.
- VAMI (Russian National Aluminium-Magnesium Institute). 2004. *Magnesium Production Process from Magnesium Oxide Resources*.
www.vami.ru/processes/magnesium/sposob_proizvod_magnia_is_oksidnogo_siria.htm.

(iv) Producción secundaria de acero

Resumen

El acero secundario se produce por fundición directa de chatarra ferrosa en hornos de arco eléctrico. El horno funde y refina una carga metálica de chatarra de acero para producir aceros al carbón, aleados e inoxidables en acerías no integradas. Los materiales de alimentación ferrosos pueden ser chatarra, como vehículos triturados y virutas de metal, o hierro de reducción directa. Además, la chatarra puede destinarse a otros hornos de fundición dentro de la planta y a los sectores de hierro y acero primario.

Parece ser más probable que se formen sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo, como PCDD y PCDF, en el proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico por síntesis *de novo* en la combustión de materia orgánica no clorada, como son los plásticos, carbón y partículas de carbono, en presencia de donantes de cloro. Muchas de estas sustancias se encuentran en concentraciones traza en la chatarra de acero, o son materias primas del proceso, como el carbono inyectado.

Las medidas primarias consisten en un manejo y acondicionamiento apropiados de los gases residuales para evitar las condiciones que propician la formación de PCDD/PCDF por síntesis *de novo*. A este respecto cabe señalar el uso de postquemadores, seguidos de un enfriamiento rápido de los gases residuales. Entre las medidas secundarias está la inyección de adsorbente (por ejemplo, de carbón activado) y desempolvamiento de alta eficiencia con filtros de tela.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para la producción secundaria de acero son $< 0.1 \text{ ng/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

1.1 Descripción general del proceso

La fundición directa de materiales con contenido de hierro, como chatarra, suele realizarse en hornos de arco eléctrico, que tienen una función y presencia cada vez más importantes en las acerías modernas. El horno funde y refina una carga metálica de chatarra para producir aceros al carbón, aleados e inoxidables en acerías (secundarias) no integradas.

Un horno de arco eléctrico es un recipiente cilíndrico con un hogar refractario en forma de plato y electrodos que bajan desde un techo móvil, en forma de cúpula. El horno está revestido con ladrillos refractarios. Por lo general, las paredes contienen paneles enfriados por agua, que están cubiertos para disminuir la pérdida de calor. Los electrodos también pueden estar equipados con sistemas de refrigeración por agua.

La fabricación de acero en hornos de arco eléctrico consiste en la carga, fundición, refinación, desescoriado y colado de la chatarra. Además de la chatarra de acero, la carga puede contener arrabio y elementos de aleación. A medida que la chatarra se funde, puede agregarse más material al horno. El horno de arco eléctrico genera calor mediante haciendo pasar una corriente eléctrica entre electrodos a través de la carga en el horno. Esta energía se complementa con gas natural, oxígeno y otros combustibles.

Otras tecnologías empleadas para fundir materiales que contienen hierro son los hornos de cubilote (con aire caliente y frío), hornos de inducción y altos hornos.

Los hornos de cubilote se utilizan para la producción de hierro colado y acero colado. Los cubilotes son hornos verticales que se calientan con coque; las materias primas se cargan por lotes, o a veces en forma continua, con tolvas vibratorias. El calor necesario para fundir los materiales cargados es

generado por la combustión de coque y el aire (caliente o frío) que se inyecta por medio de toberas situadas en los costados del horno. La zona en que se produce la fundición se encuentra en el tercio inferior del horno vertical. Con respecto al uso del calor, la operación es parecida a las estufas de carbón. La capacidad de fundición depende principalmente del volumen de aire inyectado para combustión, la cantidad de combustible y el diámetro del horno (Quass, Fermann and Bröker 2000).

Los hornos de inducción son crisoles o canales simples, calentados por una bobina eléctrica externa. Los hornos de inducción de canal se usan principalmente para fundir piezas de grandes dimensiones. La corriente se induce en el metal cargado en el horno para generar calor. Los hornos pueden estar equipados con campanas extractoras de vapores y sistemas de reducción de polvo que pueden usarse durante las operaciones de desescoriado y vertido. Para poder efectuar la carga y colada en un horno de inducción se suele utilizar un sistema de campanas móviles, que son robustas para poder resistir impactos mecánicos. Por otro lado, se usan sistemas de extracción fija o periférica. Para algunos materiales, la eficiencia de este horno puede ser baja pero puede incrementarse, en especial si el material de alimentación es pequeño. Para lograr una mejor eficiencia, las piezas grandes pueden cortarse, lo que permite también una mejor disposición de las campanas para extracción de vapores. Algunos procesos continuos también retienen un resto de material fundido en el fondo del horno entre cargas, si la operación lo permite. También pueden funcionar al vacío, por ejemplo, para fundir superaleaciones, acero de alta aleación o metales puros, y en algunos casos, para destilar metales. La temperatura del horno puede controlarse de manera automática para disminuir la producción de vapores al fundir metales volátiles u oxidables como el zinc o aleaciones de zinc. Estos hornos también se usan para mantener el metal fundido para aleación y moldeado. La corriente inducida en estos hornos hace que el metal se agite electromagnéticamente, lo que promueve la mezcla de la carga y de cualquier material de aleación agregado (European Commission 2001).

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

1.2 Alimento de horno

El alimento principal del horno es la chatarra ferrosa, que puede contener chatarra de las mismas acerías (ej., despuntes), cortes provenientes de fábricas de productos de acero (ej., compañías automotrices) y chatarra externa o de postconsumo (ej., vehículos y artefactos de fin de vida útil) (European Commission 2000). Otros insumos son fundentes y adiciones como elementos desoxidantes o para aleación. También el hierro de reducción directa se usa cada vez más como material de alimentación, tanto por su bajo contenido de gangas como por las variaciones del precio de la chatarra (European Commission 2000).

Se agregan fundentes para que se combinen con los materiales no deseados y formen una escoria, que retira las impurezas (ej., silicio, azufre y fósforo) del acero fundido. Puede añadirse oxígeno al horno para acelerar el proceso siderúrgico. Al final de la hornada, el horno se inclina hacia delante para verter el acero fundido.

1.3 El horno de arco eléctrico

Muchas plantas de acero aumentan su productividad usando un horno de arco eléctrico en la etapa de fundición y un proceso de metalurgia de cuchara para las fases finales de refinación y aleación. En algunos casos, la cuchara de colada se lleva a una estación de desgasificado al vacío donde se reduce el contenido de gas del acero fundido para cumplir los requisitos de calidad.

El acero fundido del horno de arco eléctrico o del proceso de metalurgia de cuchara se moldea en una máquina de colada continua para producir formas moldeadas como bloques, tochos o palanquillas. En algunos procesos, se cortan con autógena y se transportan calientes al laminador en caliente para continuar su procesamiento. Otras acerías tienen hornos de recalentamiento. Se deja que las palanquillas se enfrien, y luego se recalientan en un horno antes de transformarlas en barras u otras formas.

Producir acero a partir de chatarra consume mucha menos energía que a partir de minerales de hierro (EPRI 1997). La fabricación de acero en hornos de arco eléctrico es una importante actividad de reciclaje que ayuda a recuperar los recursos del acero y a disminuir los desechos.

El uso de hornos de arco eléctrico en la producción de acero representa tres grandes ventajas: los costos de capital para la fabricación de acero son menores, se necesita mucha menos energía en comparación con los métodos a base de hornos de coque, altos hornos y hornos básicos de oxígeno, y se evita el uso de hornos de coque.

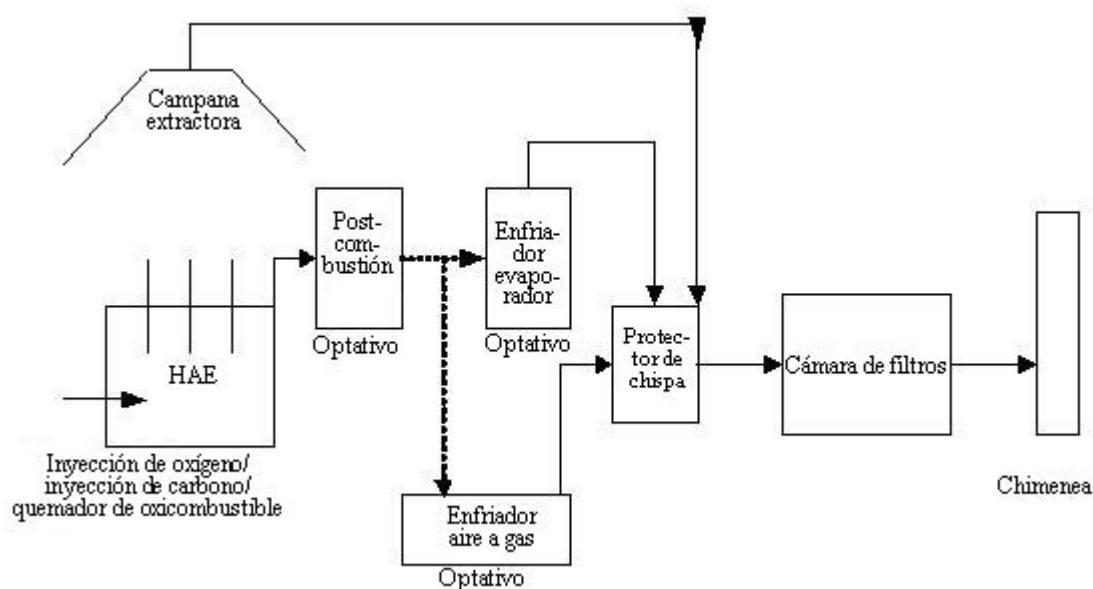
La fabricación de acero en hornos de arco eléctrico es un proceso dinámico por lotes, con tiempos de una hora o menos entre coladas por hornada, salvo para la producción de acero inoxidable y aceros especializados. Es un proceso de cambios constantes, desde retirar el techo del horno para cargar la chatarra de acero, fundirla (con la correspondiente generación de emisiones por los contaminantes que contiene, como aceites y plásticos), refinarla, hasta finalmente, colar el acero. Las condiciones dentro del horno de arco eléctrico y en los procesos de combustión varían durante todo el ciclo de producción de calor.

En los últimos años se han equipado más hornos de arco eléctrico existentes y nuevos con un sistema para precalentar la chatarra de los gases residuales a fin de recuperar energía. La llamada tecnología *shaft* y el proceso Consteel son dos sistemas verificados que se han introducido. El sistema *shaft* puede diseñarse para recalentar el 100% de la chatarra (European Commission 2000).

Algunos hornos de arco eléctrico también utilizan un sistema de pulverización de agua o enfriamiento por evaporación para enfriar los gases residuales calientes, y algunos utilizan intercambiadores de calor que se sitúan antes del dispositivo de control de emisiones. Los hornos pueden estar equipados con controles de contaminación atmosférica secos, semi húmedos o húmedos. Los sistemas de depuración de gases semi húmedos y húmedos pueden constituir fuentes de aguas residuales.

En la Figura 7 se presenta el horno de arco eléctrico y un sistema genérico para control de emisiones con filtros de tela.

Figura 7. Sistema genérico para control de emisiones en hornos de arco eléctrico



Fuente: William Lemmon and Associates Ltd 2004.

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

2.1 Emisiones

2.1.1 Formación de PCDD/PCDF

La fabricación de acero en hornos de arco eléctrico es un proceso por lotes que puede generar emisiones fluctuantes durante el calentamiento de la carga y entre hornadas. Los sistemas de manejo de gases varían según la planta, tanto en configuración como en diseño. Estos factores contribuyen a que las concentraciones contaminantes en los gases residuales del proceso sean variables.

Siendo un proceso metalúrgico de alta temperatura, se genera un material particulado que contiene un vapor fino de metal y óxidos metálicos. Se necesitan sistemas de control de contaminación de gran eficiencia para eliminar el material particulado de los gases residuales.

Pueden formarse compuestos aromáticos organohalogenados, como dibenzoparadióxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF), clorobenzenos y bifenilos policlorados (PCB), como producto del proceso térmico, y han sido detectados en los gases residuales de hornos de arco eléctrico. Los más importantes de este grupo de compuestos son los PCDD/PCDF. El precalentamiento de la chatarra puede generar mayores emisiones de compuestos aromáticos organohalogenados.

Un informe titulado *Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces* (William Lemmon and Associates Ltd 2004), elaborado por el Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente, toma en consideración el documento *Formation of PCDD/PCDF: An Overview* del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (UNEP 2003a), y proporciona una apreciación sobre el mecanismo básico de formación de PCDD/PCDF. A continuación se resume el contenido de este informe.

Los procesos de formación de PCDD/PCDF todavía no se comprenden totalmente. La mayor parte de la información sobre estas sustancias en los procesos de combustión proviene de experimentos de laboratorios, sistemas a escala piloto e incineradoras de desechos urbanos.

Parece ser más probable que se formen sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo, como PCDD y PCDF, en el proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico por síntesis *de novo* en la combustión de materia orgánica no clorada, como son los plásticos, carbón y partículas de carbono, en presencia de donantes de cloro. Muchas de estas sustancias se encuentran en concentraciones residuales en la chatarra de acero, o son materias primas del proceso, como el carbono inyectado. La Ohio Valley Aluminium Company (Ovaco) ha comentado que es un hecho conocido que las emisiones de PCDD/PCDF son muy bajas cuando se usa chatarra con acero inoxidable como materia prima, y que son sólo una pequeña fracción de las emisiones de otros hornos de arco eléctrico. Sugiere que puede deberse a los efectos catalíticos de los metales presentes en el polvo (Ovaco 2006 comunicación).

Hay un dualismo inherente entre la formación y la dechloración de PCDD/PCDF, que se producen en el mismo rango de temperatura y especialmente en las condiciones presentes en el horno de arco eléctrico. En general, la dechloración de PCDD/PCDF parece efectuarse a temperaturas superiores a los 750 °C en presencia de oxígeno. Conforme la temperatura aumenta a más de 750 °C, la tasa de dechloración se incrementa, mientras que disminuye el tiempo de residencia requerido.

Un aumento en las concentraciones de oxígeno genera una mayor formación de PCDD/PCDF. No se ha determinado si sucede lo mismo con concentraciones elevadas de oxígeno (por ejemplo, con más del 10% O₂). En condiciones pirolíticas (con deficiencia de oxígeno), la dechloración de PCDD/PCDF se produce a temperaturas superiores a 300 °C.

Algunos metales sirven de catalizadores en la formación de PCDD/PCDF. El cobre es un catalizador potente, mientras que el hierro es más débil.

La condensación comienza entre 125 °C y 60 °C en los PCDD, que son más clorados, y aumenta muy rápidamente al bajar la temperatura. Los PCDF, que son menos clorados, son los últimos en condensarse, lo que explica por qué los tetra y penta PCDF constituyen la mayoría de los PCDF en las pruebas de emisiones en hornos de arco eléctrico.

Los resultados de las pruebas de emisiones arrojaron mayores concentraciones de PCDD/PCDF cuando la temperatura de los gases a la salida del sistema de acondicionamiento de gases o del dispositivo de enfriamiento rebasaba sistemáticamente 225 °C, lo que era indicio de que se había producido síntesis *de novo* en el sistema de acondicionamiento de gases.

En todos los casos, los PCDF aportaron entre 60% y 90% de la concentración de PCDD/PCDF en pruebas de emisiones efectuadas en hornos de arco eléctrico.

Dos congéneres de furano, 2,3,7,8-TCDF (tetraclorodibenzofurano) y 2,3,4,7,8-TCDF, aportaron sistemáticamente entre 60% y 75% de la concentración en EQT-I de PCDD/PCDF en pruebas de emisiones en hornos de arco eléctrico. Estos resultados son parecidos a los cálculos teóricos de condensación de PCDD/PCDF, ya que estos dos congéneres serían los últimos en condensarse al disminuir la temperatura de los gases.

Estas últimas conclusiones indican que existe un mecanismo predominante en la formación de PCDD/PCDF, la síntesis *de novo*, en el proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico. Parece probable que las variaciones en la huella de PCDD/PCDF del proceso se deban a variaciones en los componentes de la carga de chatarra, cambios en las condiciones del horno debidos a modificaciones en las prácticas operativas de una a otra hornada o de una a otra planta, condiciones variables en los sistemas de acondicionamiento y limpieza de gases, y diferencias en la eficiencia de la recolección de la cámara de filtros.

Los hornos de inducción eléctrica requieren cargas de chatarra más limpias que las admisibles en hornos de arco eléctrico, y funden su carga usando campos magnéticos. Aunque hay algunas semejanzas con los hornos de arco eléctrico, se considera que la generación de dioxinas y furanos en estas unidades debe ser mucho más baja que la de hornos de arco eléctrico.

Con respecto a las emisiones generadas por hornos de cubilote empleados en la fundición de hierro y acero colados, un informe alemán presentado a *The European Dioxin Emission Inventory Stage II* (Quass, Fermann and Bröker 2000) resumió los resultados de un estudio que recopiló datos de 25 cubilotes de tiro en frío que operaban en Alemania. En UNEP 2003b se observa que el potencial de los cubilotes de tiro en frío (también denominados cubilotes de aire frío o viento frío) de producir emisiones significativas es mayor que el de otros tipos de horno:

“Para las fundiciones casi no hay datos: las pruebas en Alemania (SCEP 1994) mostraron que los cubilotes de aire caliente y los hornos de inducción equipados con filtros de tela generaron menos emisiones atmosféricas; debería utilizarse un factor de emisión de 0.03 µg EQT/t de producto. Los cubilotes de aire frío mostraron arrojaron más emisiones, con un factor de 1 µg EQT/t para plantas que emplean filtros de tela.

Unas pocas pruebas en hornos de tambor rotatorio arrojaron también niveles mayores, aplicando un factor de 4.3 µg EQT/t a plantas con filtros de tela para la limpieza de gases. Cuando se utilizan cubilotes de aire frío u hornos de tambor rotatorio sin filtros de tela o un equivalente para depurar gases debería usarse un factor de emisiones más alto, de 10 µg EQT/t, estos datos deben tomarse en cuenta en caso de chatarra de calidad deficiente (muy contaminada) u hornos poco controlados, con sistemas de limpieza de gases distintos de los filtros de tela.”

Quass, Fermann y Bröker 2000 dedican un trabajo reciente a cubilotes de tiro frío bien controlados que producen hierro para moldeados, equipados con filtros de tela para controlar las emisiones de partículas. Según este estudio, las 18 muestras individuales arrojaron valores en el rango de 0.003 a

0.184 ng EQT-I/Nm³, y los promedios de tres series en cuatro de los seis hornos analizados fueron de menos de 0.1 ng EQT-I/Nm³ (el valor límite de emisiones para incineradoras de desechos urbanos). También concluye que “en todos los hornos estudiados, el factor promedio de emisiones fue de 0.35 µg EQT-I/t de hierro fundido en los hornos, con un valor máximo de 1.45 µg EQT-I/t.” Las conclusiones de este capítulo de Quass, Fermann y Bröker 2000 fueron las siguientes:

“A la vista de las concentraciones observadas en los gases residuales, los hornos de cubilote de tiro frío operados en fundiciones de hierro y acero no pueden considerarse fuentes importantes de dioxinas y furanos por las cantidades totales de PCDD y PCDF que emiten. Los resultados de las mediciones coinciden, pues, con unos cuantos datos que ya se conocían antes del comienzo de las investigaciones.

Sin embargo, debe advertirse que las emisiones de Renania del Norte-Westfalia se extrapolaron de sólo seis hornos. No puede decirse con seguridad que estos hornos sean representativos de todos los hornos de cubilote de tiro frío que funcionan en Alemania. En este estudio, se encontraron en un horno concentraciones de PCDD y PCDF en el polvo capturado por el filtro hasta de 12 µg EQT-I/kg aproximadamente. Estas concentraciones fueron mucho mayores que las generadas por las plantas cuyas emisiones fueron calculadas (la concentración más alta en el polvo recolectado por los filtros de estas plantas fue de 0.4 µg EQT-I). Además, se hizo evidente una gran fluctuación temporal de las concentraciones de PCDD y PCDF en el polvo recolectado por los filtros. Por lo tanto, a pesar del indicio de una correlación positiva entre las concentraciones en el polvo recolectado por los filtros y las concentraciones en los gases residuales, derivado de los resultados de las mediciones, no es posible asegurar que esta correlación pueda extrapolarse a hornos con mayores concentraciones en el polvo capturado por los filtros. Para determinarlo, sería necesario otro estudio que permita, por ejemplo, medir las concentraciones de PCDD y PCDF en el polvo de los filtros de un horno durante más tiempo.

Considerando la interdependencia observada entre las emisiones de PCDD y PCDF y las cantidades utilizadas de chatarra de fundición y material reciclado, puede concluirse que los contaminantes que se adhieren a la chatarra de fundición (restos de pintura, aceites, etc.) inciden en las emisiones. Para reducir las concentraciones de dioxinas parecería razonable disminuir la cantidad de chatarra de fundición, sin embargo, se reduciría considerablemente la rentabilidad de las fundiciones. Cabe preguntarse si algunos contaminantes de la chatarra de fundición tienen mayor incidencia en la formación y emisión de PCDD y PCDF. De ser así, sería necesario proceder a una eliminación selectiva desde el material que ingresa.”

2.1.2 Investigación de PCDD/PCDF en hornos de arco eléctrico

La mayor parte de las investigaciones sobre la formación y control de PCDD/PCDF se han realizado en hornos de arco eléctrico de Europa. El primer trabajo registrado fue realizado por Badische Stahlwerke GmbH (BSW) en Kehl/Rhein, Alemania, a principios de los años 1990 (Weiss and Karcher 1996). Otras empresas de acero europeas siguieron el ejemplo de BSW por la presión reguladora de los organismos ambientales del país.

A continuación, se presenta un resumen de las conclusiones operativas sobre hornos de arco eléctrico:

El proyecto de investigación de BSW confirmó que una alta concentración de material con hidrocarburos en la chatarra de acero aumenta de manera significativa las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y de PCDD/PCDF.

Los resultados de las pruebas de emisiones realizadas por los programas de pruebas de BSW, ProfilARBED, Differdange y Gerdau Ameristeel Cambridge arrojaron mayores concentraciones de emisiones de PCDD/PCDF cuando la temperatura de los gases a la salida del sistema de acondicionamiento o del dispositivo de enfriamiento era sistemáticamente superior a 225 °C, lo que indicaba que se había producido síntesis *de novo* en el sistema de acondicionamiento de gases.

En todos los casos, los PCDF aportaron entre 60% y 90% de la concentración en EQT-I de PCDD/PCDF en pruebas de emisiones efectuadas en hornos de arco eléctrico en Canadá. En pruebas europeas del mismo tipo se han registrado resultados similares.

Dos congéneres de PCDF, 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,7,8-TCDF, aportaron sistemáticamente de 60% al 75% de la concentración en EQT-I de PCDD/PCDF en pruebas de emisiones en hornos de arco eléctrico en Canadá. Se han registrado resultados similares en pruebas europeas de emisiones de hornos de arco eléctrico. Estos resultados son parecidos a los cálculos teóricos de condensación de PCDD/PCDF, ya que estos dos congéneres serían los últimos en condensarse al disminuir la temperatura de los gases.

Las distribuciones de concentración en EQT-I por congéneres en las pruebas de emisiones de hornos de arco eléctrico en Canadá fueron similares, independiente de las concentraciones totales de PCDD/PCDF en EQT-I.

Las conclusiones indican que la síntesis *de novo* es el principal mecanismo de formación de PCDD/PCDF en el proceso de elaboración de acero con hornos de arco eléctrico.

Parece probable que las variaciones en la huella de PCDD/PCDF del proceso se deban a variaciones en los componentes de la carga de chatarra, cambios en las condiciones del horno debidos a modificaciones en las prácticas operativas de una a otra hornada o de una a otra planta, condiciones variables en los sistemas de acondicionamiento y limpieza de gases, y diferencias en la eficiencia de la recolección de la cámara de filtros. No hay suficiente información a disposición pública para determinar la importancia relativa de estos factores.

Un informe preparado por el Gobierno de Japón analizó la ejecución de medidas especificadas en estas directrices para reducir emisiones de PCDD/PCDF y bifenilos policlorados coplanares de la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico, analizando 19 plantas de 38 acerías japonesas no integradas. La concentración de las emisiones disminuyó entre 80% y 87.2% en las plantas que pusieron en práctica sólo una medida, mientras que se lograron reducciones de 96% o más cuando se aplicaron dos o más medidas. La concentración de emisiones se redujo en un promedio de 84% en comparación con las acerías que no aplicaron medida alguna. La concentración promedio fue de 0.42 ng EQT-I/Nm³. Dos plantas (el 10% de todas las analizadas) lograron el nivel de desempeño alcanzable, que corresponde a menos de 0.1 ng EQT-I/Nm³ (Government of Japan 2006).

2.1.3 Revisión de la química de la combustión en arco eléctrico y formación de PCDD/PCDF

A continuación se explica la relación de la química de la combustión en hornos de arco eléctrico con la formación de PCDD/PCDF en el horno:

Los PCDD/PCDF pueden formarse a partir de precursores clorados afines, como bifenilos policlorados, fenoles clorados y bencenos clorados.

El ambiente dentro de un horno de arco eléctrico para fabricar acero es muy complejo y varía constantemente. La química de la combustión genera condiciones susceptibles de formación de PCDD/PCDF. Los hidrocarburos que ingresan en el horno con la chatarra pueden vaporizarse, romperse, quemarse parcial o completamente, según las condiciones en el horno o en partes del horno durante o después de la carga. Otras fuentes de carbono son el carbono inyectado y los electrodos de grafito. Los procesos duales de formación y decloración de PCDD/PCDF pueden ocurrir al mismo tiempo si la concentración y la temperatura propician la formación de algunos congéneres de PCDD o PCDF mientras se decloran otros.

Las investigaciones sobre la optimización de la postcombustión interna indican que en operaciones normales de fabricación de acero se dan condiciones que favorecen la formación de PCDD/PCDF (atmósfera rica en oxígeno, partículas de carbono reactivas y temperaturas menores a 800 °C) en algunas partes del horno durante la fase de fusión y, posiblemente, durante algún tiempo más. En vista de la presencia de metales que actúan como catalizadores y la posible presencia de cantidades traza de cloro en algunos materiales de carga y

fundentes, parecen dadas las condiciones para que se produzca síntesis *de novo*. Al no existir unas condiciones de mezclado ideal, resulta que una parte de los PCDD/PCDF formados saldrán del horno de arco eléctrico con los gases residuales sin haber encontrado temperaturas lo suficientemente altas para que se produzca decloración.

El objetivo de la mayoría de las investigaciones sobre la química de la combustión y la postcombustión interna en hornos de arco eléctrico para fabricación de acero ha sido aumentar la productividad aprovechando las ventajas de los combustibles en el interior del horno (hidrocarburos, monóxido de carbono e hidrógeno) para reemplazar la energía eléctrica con energía química, reduciendo así el total de la energía introducida, y disminuyendo los costos de producción por tonelada de producto.

El precalentamiento de la chatarra puede producir emisiones elevadas de compuestos aromáticos clorados como PCDD/PCDF, clorobenzenos, bifenilos policlorados, así como de hidrocarburos aromáticos policíclicos, y otros productos de la combustión incompleta de la chatarra contaminada con pintura, plásticos, lubricantes u otros compuestos orgánicos. Puede disminuirse la formación de estos contaminantes mediante una postcombustión dentro del horno (a diferencia de la postcombustión externa de los gases residuales) con quemadores de oxígeno adicional instalados para quemar monóxido de carbono e hidrocarburos, con lo que se recupera energía química. Se ha sugerido que precalentar la chatarra aumenta la materia orgánica en los gases de combustión y, posiblemente, también aumenta la formación de compuestos clorados. Lo que suceda con las emisiones depende del equilibrio total de la energía calorífica del sistema de los gases de combustión. En el caso de Ovaco, el precalentamiento de la chatarra disminuye la emisión de PCDD/PCDF (y lo más probable es que aumente la emisión de compuestos orgánicos livianos), debido a que el precalentamiento de la chatarra funciona como un enfriador de gases eficiente. La baja temperatura de los gases en el filtro significa que los compuestos orgánicos pesados se separan con polvo.

Se ha señalado que la postcombustión interna puede ser una opción más atractiva que la externa para prevenir la formación de PCDD/PCDF.

2.2 Liberaciones de PCDD/PCDF en fuentes de desechos sólidos y aguas residuales

En todo el mundo, la mayor parte de las acerías operan hornos de arco eléctrico con sistemas secos para la limpieza de gases residuales (es decir, filtros de tela para recolectar el polvo), que no producen aguas residuales que requerirían tratamiento.

Algunos hornos de arco eléctrico existentes pueden estar equipados con sistemas semisecos para el control de la contaminación (European Commission 2000). En los sistemas semisecos se aplica agua a los gases residuales del horno a fin de enfriarlos parcialmente y acondicionarlos antes de retirar el material particulado con un precipitador electrostático. Con estos sistemas, si se equilibra el agua aplicada con el agua que se evapora en el proceso de acondicionamiento se puede llegar a no generar descargas de aguas residuales. El agua de enfriamiento libre de contacto es la fuente principal de agua, sin embargo, algunas plantas pueden emplear agua de proceso tratada y el agua de servicio de la planta (EPA 2002).

Las normas de algunas jurisdicciones declaran que la ausencia de descargas es la mejor técnica disponible para sistemas semisecos de limpieza de gases.

En ciertos países de la Unión Europea se utilizan depuradores húmedos para limpiar los gases residuales de hornos de arco eléctrico en algunas acerías. Sin embargo, no hay información de estas instalaciones sobre la cantidad de aguas residuales ni métodos de tratamiento (European Commission 2000). Por consiguiente, no se llegó a conclusiones en cuanto a mejores técnicas disponibles para tratar y disminuir las liberaciones de PCDD/PCDF por aguas residuales de sistemas húmedos de control de la contaminación atmosférica.

Se ha encontrado que hay importantes cantidades de PCDD/PCDF en los residuos pulverulentos captados por el sistema seco de control de contaminación atmosférica que se emplea en hornos de

arco eléctrico.

3. Mejoras en el proceso de horno de arco eléctrico y procesos alternativos para la fabricación de acero

3.1 Mejoras en el proceso

El proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico ha experimentado cambios en las últimas décadas. Los estudios sobre la fabricación de acero con hornos de arco eléctrico y su desarrollo, en especial en Europa se concentran en mejorar el diseño del horno para aumentar su productividad y eficiencia energética, y reducir los costos de fabricación.

Estos estudios tienen una doble motivación: reducir los costos de fabricación del acero, como lo ilustra el incremento de productividad, y mejorar la calidad del producto, como lo ilustran las exigencias de calidad de la industria automotriz. Además, existe una tercera razón: las presiones ambientales. Las mejoras en la productividad han acortado los tiempos entre coladas, y han aumentado la eficiencia energética y el uso de la energía química.

Se ha respondido a las exigencias de calidad mediante selección de la chatarra, prácticas operativas del horno y mayor uso de procesos complementarios como la metalurgia en cuchara y la desgasificación al vacío. Las presiones ambientales exigen la reducción de emisiones de PCDD/PCDF y de precursores de neblumo, o *smog*, en sustancias como las partículas finas. Una alternativa para estos productores es utilizar una chatarra de mejor calidad con menores niveles de contaminantes (William Lemmon and Associates Ltd 2004).

Una segunda opción es reemplazar parte de la carga de chatarra por hierro de reducción directa o productos similares a base de mineral de hierro, cuyas concentraciones de contaminantes sean menores que las de la chatarra de acero de baja calidad. La producción comercial de hierro de reducción directa está en aumento, al igual que el mercado internacional, por lo que una mayor disponibilidad podría significar que algunos fabricantes de acero que utilizan hornos de arco eléctrico tengan la opción de comprar hierro de reducción directa en vez producirlo *in situ*. Hay muy poca información sobre emisiones de PCDD/PCDF del proceso del hierro de reducción directa pero, dadas las características del proceso, es probable que sean muy bajas. No se dispone de información sobre PCDD/PCDF formados y emitidos por el uso de hierro de reducción directa en la fabricación de acero con hornos de arco eléctrico.

Una tercera opción es usar metales calientes en la fabricación de acero con hornos de arco eléctrico. Se prevé que aumentará a medida que los fabricantes de acero vayan logrando ciclos de calentamiento más cortos y mayor productividad (Fruehan 1998). No se dispone de información sobre el efecto de esta alternativa en las emisiones de PCDD/PCDF. Al precalentar parte de la chatarra pueden ahorrarse alrededor de 60 kWh/t; si se precalienta el total de la chatarra se puede economizar hasta 100 kWh/t de acero líquido. La aplicabilidad del precalentamiento de la chatarra depende de las circunstancias, y debe demostrarse en cada caso.

Los avances en el proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico suelen tener ventajas colaterales, como la reducción del material particulado y de las emisiones de PCDD/PCDF, excepto con precalentamiento de la chatarra, como ya se ha mencionado. Por lo general, el objetivo de las prácticas operativas avanzadas es mejorar la eficiencia operativa y energética a fin de aumentar la productividad y, por ende, la producción, y reducir los costos de funcionamiento.

3.2 Procesos alternativos

No hay una tecnología alternativa para la fabricación de acero que reemplace los hornos de arco eléctrico para las operaciones de gran producción de las acerías. Aunque anteriormente se han utilizado electrodos de otros materiales en algunos hornos, en la actualidad no hay alternativas para los electrodos de grafito.

4. Medidas primarias y secundarias

Las medidas primarias y secundarias para reducir emisiones de PCDD/PCDF de hornos de arco eléctrico se explican en la siguiente sección. Una gran parte de este material se ha extraído de William Lemmon and Associates Ltd 2004. Algunas de las medidas también pueden aplicarse a hornos de cubilote y de inducción eléctrica.

No es fácil saber la reducción de emisiones que se puede lograr con la sola ejecución de medidas primarias. Para lograr los niveles de emisión deseados, se requerirá probablemente la aplicación tanto de medidas primarias como secundarias en plantas nuevas y plantas existentes. En Finlay y Peng, 2006, se presenta un estudio de caso sobre la modernización de los sistemas de prevención y control de contaminación en una acería con horno de arco eléctrico.

Las plantas deberían poder aplicar algunas o todas las prácticas de prevención de la contaminación que se exponen a continuación.

4.1 Medidas primarias para emisiones

Las medidas primarias, a menudo llamadas técnicas de prevención de la contaminación, pueden evitar, eliminar o disminuir la formación de PCDD/PCDF, o de clorar PCDD/PCDF, en el proceso de elaboración secundaria de acero.

Como medida general, una parte integral del programa para prevención de la contaminación de una planta debería implicar mejores prácticas ambientales, de funcionamiento y de mantenimiento para cada operación y aspecto del proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico.

A continuación se presentan diversas opciones que constituyen medidas primarias; algunas pueden no ser aplicables en todos los diseños de horno o plantas, y otras pueden requerir más investigación. Esta lista de técnicas se ha elaborado a partir del trabajo realizado con hornos de arco eléctrico, y aunque se espera que los mismos principios sirvan para los hornos de inducción eléctrica y de cubilote, no se han documentado para estas aplicaciones. Sin embargo, el hecho de que la mayor parte de los resultados de pruebas para los otros tipo de horno se encuentren por debajo de 0.1 ng EQT-I/Nm³ indica que una combinación de estas medidas y de las medidas secundarias que figuran más adelante debería tener eficacia para limitar las emisiones.

4.1.1 Calidad de la materia prima

La materia prima principal que se utiliza en el proceso de fabricación secundaria de acero es chatarra de hierro o acero. En la chatarra suelen encontrarse contaminantes como petróleo, plásticos y otros hidrocarburos. Las prácticas de prevención de la contaminación para evitar o disminuir el ingreso de contaminantes en los hornos para fabricación de hierro y acero implican cambios en las especificaciones del material, mejores programas de control de calidad, cambios en los tipos de materia prima (como controlar el uso de chatarra impregnada de aceites o limpiar este tipo de chatarra), y programas para evitar el ingreso de contaminantes.

4.1.2 Operación del horno

Los últimos cambios en las prácticas operativas de hornos de arco eléctrico que se han adoptado para mejorar la eficiencia operativa y energética parecen conllevar beneficios colaterales para reducir los PCDD/PCDF o, en determinadas condiciones, para dechlorarlos. Las prácticas para prevenir la contaminación que parecen disminuir las emisiones de PCDD/PCDF consisten en reducir el tiempo de apertura del techo para la carga, reducir la infiltración de aire en el horno, y evitar o disminuir los retrasos en la operación. La condensación de PCDD/PCDF aumenta rápidamente con temperaturas inferiores a 125 °C, comenzando con las dioxinas más cloradas.

4.1.3 Diseño del sistema de acondicionamiento de gases residuales

El acondicionamiento de gases residuales consiste en su recolección, enfriamiento y canalización antes de su limpieza en una cámara de filtros. Las condiciones del sistema de acondicionamiento de gases residuales pueden propiciar la formación de PCDD/PCDF por síntesis *de novo* a no ser que se tomen medidas para evitar estas condiciones. Las técnicas de prevención de la contaminación consisten en un sistema bien dimensionado, maximización de la mezcla de los gases residuales, enfriamiento rápido de gases residuales por debajo de 200 °C, y establecimiento y ejecución de buenas prácticas de operación y mantenimiento.

4.1.4 Sistema de monitoreo continuo de parámetros

Con un sistema de monitoreo continuo de parámetros, concebido para optimizar los parámetros adecuados para el funcionamiento del sistema de acondicionamiento de gases residuales, y mediante procedimientos documentados de operación y mantenimiento, se debería reducir la formación de PCDD/PCDF por síntesis *de novo* en el sistema de acondicionamiento de gases.

4.2 Medidas secundarias para emisiones

Las medidas secundarias, a menudo llamadas técnicas de control de contaminación, pueden resumirse de la siguiente forma:

4.2.1 Recolección del polvo de gases residuales

Capturar todos los gases residuales, incluso las emisiones fugitivas, del área del horno de arco eléctrico es una parte importante del sistema de control. La eficiencia de la recolección de polvo de las emisiones primarias y secundarias del horno debería potenciarse combinando gases de escape con sistema de campanas, o boca de carga con sistema de campanas, o bien instalando un sistema de evacuación de aire.

4.2.2 Recolección de polvo mediante filtros de tela (o cámara de filtros)

Algunos PCDD/PCDF en los gases residuales de hornos de arco eléctrico se adsorben en material particulado fino. A medida que la temperatura del gas disminuye con la temperatura de condensación de los distintos congéneres de PCDD/PCDF, una mayor cantidad de PCDD/PCDF se adsorbe en las partículas finas o se condensa y forma partículas finas. Unos filtros de tela bien diseñados y operados logran eficiencias de menos de 5 mg de polvo/Nm³. Al disminuir los niveles de polvo también disminuyen las emisiones de PCDD/PCDF.

4.2.3 Sistema de postcombustión externa en conjunto con enfriamiento rápido del agua

Ésta técnica fue de la primera técnica de control de emisiones de PCDD/PCDF que se aplicó a la fabricación de acero con hornos de arco eléctrico. Los sistemas de postcombustión externa se crearon originalmente para quemar el monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) presentes en los gases residuales del horno en una cámara de combustión con revestimiento refractario, por lo general con combustible complementario. Posteriormente, varias acerías con hornos de arco eléctrico adoptaron la tecnología de postcombustión externa para declorar las emisiones de PCDD/PCDF manteniendo la temperatura de postcombustión por encima de 800 °C. Con esta técnica de control de emisiones no se puede cumplir en todos los casos la norma pancanadiense de 100 pg EQT-I/Nm³ (0.1 ng EQT-I/Nm³). Puede que para algunas plantas sea difícil instalar cámaras de postcombustión externas y efectuar mejoras en los sistemas de acondicionamiento de gases por problemas de espacio propios del lugar. En algunos hornos, la postcombustión realizada dentro del horno puede contribuir a prevenir emisiones de PCDD/PCDF.

4.2.4 Inyección adsorbente

Esta técnica de control fue creada originalmente para controlar las emisiones de PCDD/PCDF de

incineradoras de desechos. La tecnología de inyección de coque de lignito calibrado (el carbón activado es un adsorbente similar) se utiliza en varias acerías europeas con hornos de arco eléctrico para complementar la tecnología de cámara de filtros a fin de obtener bajas concentraciones de PCDD/PCDF en forma constante. Esta técnica también reduce las emisiones de mercurio. Los resultados de pruebas de emisiones registrados de acerías con hornos de arco eléctrico en Europa indican que esta técnica, en conjunto con una cámara de filtros de alta eficiencia, permite sistemáticamente lograr concentraciones de PCDD/PCDF de menos de 0.1 ng EQT-I/Nm³ 4. No obstante, otras técnicas también pueden ser efectivas para reducir las emisiones a estos niveles.

El coque de lignito calibrado se inyecta en los gases residuales antes de la cámara de filtros. El coque (o carbón activado) adsorbe los PCDD/PCDF presentes en los gases residuales. Una buena mezcla del coque con los gases residuales, y la calibración apropiada del coque (a un tamaño similar a las partículas del flujo de gas) son primordiales para la eliminación óptima de PCDD/PCDF.

La producción de coque de lignito calibrado y el carbón activado no liberan los PCDD/PCDF captados a las temperaturas normales en que el producto se almacena y deposita en vertederos, y son resistentes a la lixiviación. El uso de coque de lignito calibrado como adsorbente aumenta en 2% el volumen de polvo en la cámara de filtros.

Los sistemas de inyección de carbón activado o coque calibrado deberían considerarse en las acerías para reducir las emisiones de PCDD/PCDF. Las circunstancias del sitio, como falta de espacio, configuración de los sistemas existentes para controlar emisiones, así como consideraciones de costo pueden influir en la posibilidad de usar de esta técnica.

4.3 Medidas primarias y secundarias para desechos sólidos y aguas residuales

Las medidas que figuran en esta sección se aplican en forma general a hornos de arco eléctrico, de inducción eléctrica y de cubilote. En lo referente a desechos sólidos, la escoria de hornos eléctricos y el polvo del filtro de cualquier horno deberían reciclarse lo más posible. El polvo del filtro proveniente de la producción de acero de alta aleación, cuando sea posible, puede ser tratado para recuperar metales valiosos. Los desechos sólidos excedentes deberían eliminarse de forma tal que no dañe el medio ambiente.

Ovaco ha comentado que depositar el polvo de hornos de arco eléctrico en rellenos sanitarios ya no está permitido en la mayoría de los países industrializados. El método regular consiste en recuperar los metales valiosos por un proceso o procesos de tratamiento separados, fuera de la acería. Si se utiliza chatarra de acero inoxidable como materia prima, se recupera cromo, níquel, zinc y plomo; en los demás casos (para la mayor parte del polvo) sólo se separa zinc y plomo. El contenido de dioxina calculado en el polvo generado en Ovaco es de aproximadamente 1,300 pg EQT-I/g, y representa el 96% de la cantidad total sintetizada en su proceso. Por consiguiente, el polvo de los hornos de arco eléctrico puede ser una reserva importante de PCDD/PCDF y debería tratarse adecuadamente como desecho en lo referente a su contención y eliminación.

Con respecto a aguas residuales, los sistemas de enfriamiento de aguas por circuito cerrado para componentes de hornos eléctricos evitan la generación de agua residual, o garantizan que se recicle lo más posible para disminuir el volumen de agua para tratamiento.

En algunas plantas pueden usarse sistemas semisecos para control de emisiones. Aunque lo más conveniente sería reemplazarlos por colectores de polvo en seco, pueden diseñarse sistemas semisecos para evitar la generación de aguas residuales.

Se pueden generar aguas residuales en instalaciones que emplean sistemas de depuración húmeda. El método preferible consiste en reemplazar los sistemas existentes por colectores de polvo en seco. Si se

⁴ 1 ng (nanogramo) = 1 x 10⁻¹² kilogramo (1 x 10⁻⁹ gramo); Nm³ = metro cúbico normal, volumen del gas seco medido a 0 °C y 101.3 kPa. Para información sobre mediciones de toxicidad, véase la sección I.C, subsección 3, de estas directrices. Para fuentes metalúrgicas se utilizan las condiciones de concentración operativa de oxígeno de los gases de escape.

puede efectuar este reemplazo, las aguas residuales tendrían que ser tratadas. No obstante, no se han encontrado normas para la calidad de aguas residuales tratadas que se refieran a niveles de descarga de PCDD/PCDF u otros parámetros.

5. Resumen de medidas

Las Tablas 13 y 14 presentan un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 13. Medidas para nuevos hornos de arco eléctrico

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Diseño de proceso	Debería darse prioridad a los diseños de proceso comprobados más recientes, tomando en cuenta su desempeño en materia de proceso y emisiones.	Como ejemplo, horno de arco eléctrico nuevo con postcombustión interna.	
Requisitos de funcionamiento	La normativa pertinente debería exigir que los hornos de arco cumplan niveles más estrictos de desempeño y de registro de emisiones.	Deberían considerarse las medidas primarias y secundarias que figuran en la Tabla 14, en especial que los sistemas de ventilación estén bien dimensionados, y el uso y mantenimiento adecuados de filtros de tela de alta eficiencia.	Límites de emisiones alcanzables: < 0.1 ng EQT-I/Nm ³ para PCDD/PCDF

Tabla 14. Medidas para hornos de arco eléctrico nuevos y existentes

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Prácticas operativas generales	Una parte integral del programa para prevención de la contaminación de una planta debería incluir mejores prácticas ambientales, de funcionamiento y mantenimiento para cada operación y aspecto del proceso de fabricación de acero con hornos de arco eléctrico.	Aplicable en general. Parte de un concepto integral para prevenir la contaminación.	
Calidad de la materia prima	Se deberían revisar los materiales de alimentación y determinar materiales y/o procedimientos alternativos para disminuir el ingreso de materiales no deseados. Deberían desarrollarse y ponerse en práctica procedimientos documentados para efectuar los cambios adecuados.	Aplicable en general. Las medidas implican cambios en las especificaciones del material, mejores programas de control de calidad, cambios en los tipos de materias primas (como controlar el uso de chatarra impregnada de aceites) y programas para evitar el ingreso de contaminantes.	
Operación de hornos de arco eléctrico	Reducir el tiempo de apertura del techo para la carga, reducir la infiltración de aire en el horno, y	Una ventaja colateral es la reducción de PCDD/PCDF.	Se reducen otros contaminantes, como compuestos

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
	evitar o disminuir los retrasos en la operación.		aromáticos organohalogenados, monóxido de carbono, hidrocarburos y gases de invernadero.
Acondicionamiento de gases residuales	El diseño e instalación de un sistema bien dimensionado para el acondicionamiento de los gases, con base en los parámetros óptimos del sistema, debería evitar o disminuir la formación de PCDD/PCDF durante este proceso. Se deberían elaborar y ejecutar procedimientos documentados de operación y mantenimiento para potenciar el funcionamiento del sistema de acondicionamiento de gases.	Se ha asociado una reducción de la síntesis <i>de novo</i> en el sistema de acondicionamiento de gases al enfriamiento rápido de los gases residuales del horno, a temperaturas por debajo del rango de 225 °C - 200 °C.	
Monitoreo continuo de parámetros	Debería utilizarse un sistema de monitoreo continuo de parámetros, como los Monitores de Opacidad Continua (COM) o Detectores de Fugas en las Mangas (BLD) para asegurar un funcionamiento óptimo. 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 valores paramétricos y emisiones de chimenea (en operación estable). Luego, los parámetros se monitorean comparándolos con los valores óptimos.	Puede preverse un sistema de alerta para que se tomen las medidas correctivas en caso de desviaciones importantes.
Medidas secundarias			
Las siguientes medidas secundarias pueden reducir en gran medida las emisiones de PCDD/PCDF y son ejemplos de mejores técnicas disponibles.			
Recolección de gases residuales	La eficiencia de la recolección de polvo de las emisiones primarias y secundarias del horno debería potenciarse combinando gases de escape con sistema de campanas, o boca de carga con sistema de campanas, o bien instalando un sistema de evacuación de aire.	Los sistemas de ventilación del nave de fundición deberían estar adecuadamente dimensionados para asegurar la captura de las emisiones del proceso dentro de la planta y su transferencia al sistema de control de contaminación atmosférica.	Puede obtenerse un 98% de eficiencia o más en la recolección de polvo.
Filtros de tela	Con filtros de tela bien diseñados se logran bajas emisiones de polvo. Deberían establecerse procedimientos para la operación y mantenimiento del sistema de recolección de polvo por filtros de tela para que su funcionamiento sea óptimo: mejora de los ciclos de limpieza, uso de los filtros de tela mejorados, y aplicación	Hay correlaciones entre emisiones de PCDD/PCDF y de polvo. A distintas temperaturas de los gases de combustión, los PCDD/PCDF se absorberán y adsorberán en el polvo atrapado en	Mantener los gases residuales en la cámara de filtros a menos de 60 °C reducirá la evaporación de PCDD/PCDF y aumentará la captura de los

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
	<p>de prácticas de mantenimiento preventivas.</p> <p>Debería preverse un sistema continuo de control de temperatura y alerta para monitorear la temperatura de entrada de los gases residuales al dispositivo de control de emisiones.</p> <p>Debería preverse un sistema para detectar filtraciones en las mangas con procedimientos de operación y mantenimiento documentados para responder a las alertas del sistema de monitoreo.</p>	<p>el filtro de tela. Los filtros de manga modernos de dimensiones, funcionamiento adecuados, con un mantenimiento y monitoreo adecuados, pueden obtener emisiones de polvo de < 5 mg/Nm³.</p>	<p>PCDD/PCDF asociados al polvo. El polvo capturado debería manipularse adecuadamente, considerando los contaminantes que contiene.</p> <p>Cerrando las áreas de recolección del polvo de los filtros y los puntos de transferencia se reducen las fugas de polvo.</p> <p>El uso de sistemas de ventilación bien dimensionados y operados reducirá la exposición ocupacional de los trabajadores de la planta a los contaminantes.</p>
<p>Postcombustión de gases residuales</p>	<p>Puede disminuirse la formación de PCDD/PCDF con una postcombustión dentro del sistema de ductos de gases residuales, o mediante cámara de postcombustión separada.</p> <p>Hay indicios de que la postcombustión interna puede ser una opción más atractiva que la externa para prevenir la formación de PCDD/PCDF.</p>		<p>Los PCDD/PCDF que se han formado en el proceso sufren reacciones de dechloración al quemarse los gases residuales en los quemadores adicionales de oxígeno.</p> <p>Ésta técnica, con un enfriamiento rápido por agua, es una de las primeras técnicas para control de emisiones de PCDD/PCDF que se aplicaron a la fabricación de acero con hornos de arco eléctrico.</p>
<p>Inyección adsorbente</p>	<p>La inyección de carbón activado o de un material de adsorción similar en los gases residuales antes de los filtros de tela de alta eficiencia en hornos de arco eléctrico en acerías europeas constantemente logró emisiones bajas de PCDD/PCDF, según datos de los proyectos de demostración.</p>		
<p>Disminución de la generación de desechos</p>	<p>La escoria de hornos de arco eléctrico y el polvo del filtro deberían reciclarse lo más posible.</p> <p>El polvo del filtro proveniente de la</p>		

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
sólidos	<p>producción de acero de alta aleación, cuando sea posible, puede ser tratado para recuperar metales valiosos.</p> <p>Deberían formularse y aplicarse mejores prácticas de gestión para el acarreo y manipulación de los desechos sólidos que generan polvo.</p> <p>Los desechos sólidos excedentes deberían eliminarse de forma ambientalmente racional.</p>		
Disminución de aguas residuales	<p>Los sistemas de enfriamiento de aguas por circuito cerrado para componentes de hornos de arco eléctrico evitan la generación de agua residual.</p> <p>Reciclar las aguas residuales lo más posible.</p> <p>Se debería tratar el agua residual restante.</p> <p>Pueden diseñarse sistemas semisecos para control de la contaminación a fin de no realizar descargas de aguas residuales.</p> <p>Debería tratarse el agua residual de los sistemas húmedos para limpieza de gases antes de su descarga al medio ambiente.</p>	<p>Estas medidas se vincularían principalmente a prácticas generales de prevención y control de la contaminación en lugar de aplicarse especial o exclusivamente a las emisiones de PCDD/PCDF.</p>	<p>No se encontraron normas sobre límites de PCDD/PCDF en descargas de aguas residuales tratadas como efluentes finales de sistemas húmedos para limpieza de gases residuales.</p>

6. Niveles de desempeño asociados a mejores técnicas disponibles

Un nivel de desempeño que se asocia a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF del sector de fabricación secundaria de acero y fundición de hierro y acero es de $< 0.1 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 2002. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category*. EPA, Washington, D.C. epa.gov/waterscience/ironsteel/pdf/tdd/complete.pdf.
- EPRI (Electric Power Research Institute). 1997. *Understanding Electric Arc Furnace Operations*. EPRI, Centre for Materials Production, Palo Alto, California.
- 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.
- 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.
- Finlay, P.G., and Peng, H. 2006, Environment Canada, “*Steelmaking electric arc furnace facility- Upgrade of pollution prevention and control systems: Case Study*” prepared for UNEP Expert Group on BAT/BEP for UPOPs, Draft unpublished presentation made in Geneva, Switzerland, 21 November, 2006
- Finlay, P. G., and Smith. K. 2006, Environment Canada, “Implementation of best available techniques and best environmental practices in Canada’s National Action Plan for unintentional Persistent Organic Pollutants”, Draft unpublished presentation made in Kyoto, Japan, 29 September 2006.
- Fruehan R.J. (ed.) 1998. *The Making, Shaping and Treating of Steel* 11th Edition: *Steelmaking and Refining* Vol. AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA.
- Government of Japan. 2006. *Report on the PCDD/PCDF/CO-PCB Reduction Measures for the Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces in Japan, and the Consequent Effects*.
- Quass U., Fermann M. and Bröker G. 2000. *The European Dioxin Emission Inventory Stage II* Vol. 2: *Desktop Studies and Case Studies*. Report prepared by North Rhine Westphalia State Environment Agency on behalf of European Commission, Directorate General for Environment. europa.eu.int/comm/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_2.pdf.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Formation of PCCD/PCDF: An Overview*. Draft. UNEP/POPS/EGB.1/INF/5. UNEP Chemicals, Geneva. www.pops.int/documents/meetings/.
- 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.
- Weiss D. and Karcher A. 1996. *Evaluation and Reduction of Dioxin and Furan Emissions from Thermal Processes: Investigation of the Effect of Electric Arc Furnace Charge Materials and Emission Control Technologies on the Formation of Dioxin and Furan Emissions*. Prepared for BSW.
- William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces*. Final Report. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Contract No. 283-2003. www.ccme.ca/assets/pdf/df_eaf_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf.

(v) Fundición primaria de metales comunes

Resumen

La fundición primaria de metales comunes consiste en la extracción y refinación de níquel, plomo, cobre, zinc y cobalto. Por lo general, las instalaciones de fundición primaria de metales comunes procesan concentrados de mineral. La mayoría de las fundiciones primarias tienen la capacidad técnica de complementar el alimento de concentrado primario con materiales secundarios (ej., reciclables).

Las técnicas de producción pueden comprender procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. Se considera que las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo se originan por procesos térmicos metalúrgicos a altas temperaturas, por lo tanto, los procesos hidrometalúrgicos no se analizarán en esta sección sobre mejores técnicas disponibles para la fundición primaria de metales comunes.

La información existente sobre emisiones de PCDD y PCDF provenientes de diversos sectores de fuentes (ej., incineradoras, hornos de arco eléctrico para acero, plantas de sinterización de hierro) sugiere que las tecnologías y técnicas de procesamiento, y el correspondiente acondicionamiento de gases residuales, pueden afectar la formación y la posterior liberación de PCDD/PCDF. Al momento de considerar propuestas para la construcción y puesta en servicio de nuevas instalaciones o procesos para fundir metales comunes, deben considerarse los procesos hidrometalúrgicos, si son técnica y económicamente viables, como alternativa a los procesos pirometalúrgicos.

Las medidas primarias consisten en el uso de procesos hidrometalúrgicos, control de calidad de los materiales y chatarra de alimentación a fin de disminuir al mínimo los contaminantes que ayudan a la formación de PCDD/PCDF, control efectivo del proceso para evitar las condiciones que ayudan a la formación de PCDD/PCDF, y uso de la tecnología de fusión *flash*. Las medidas secundarias establecidas son la depuración de gases de alta eficiencia, la conversión de dióxido de azufre en ácido sulfúrico, recolección efectiva de vapores y gases, y despolvado de alta eficiencia.

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para fundiciones primarias de metales comunes son < 0.1 ng EQT-I /Nm³ (con concentraciones operativas de oxígeno).

1. Descripción del proceso

Por lo general, los procesos técnicos que participan en la extracción y refinación de metales comunes (níquel, plomo, cobre, zinc y cobalto) se desarrollan como se muestra en la Figura 8. Las principales tecnologías de recuperación de metales utilizadas para producir metales refinados pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1 Las tecnologías pirometalúrgicas utilizan calor para separar los metales requeridos de los materiales no deseados. Estos procesos aprovechan las diferencias de potencial de oxidación, punto de fusión, presión del vapor, densidad y miscibilidad entre los componentes una vez fundidos.
- 2 Las tecnologías hidrometalúrgicas utilizan las diferencias de solubilidad y propiedades electroquímicas entre los componentes en solución acuosa ácida para separar los metales requeridos de los materiales no deseados.
- 3 Las tecnologías vapometalúrgicas se aplican en el proceso de carbonilo de Inco donde las aleaciones de níquel se tratan con gas de monóxido de carbono para formar carbonilo de níquel.

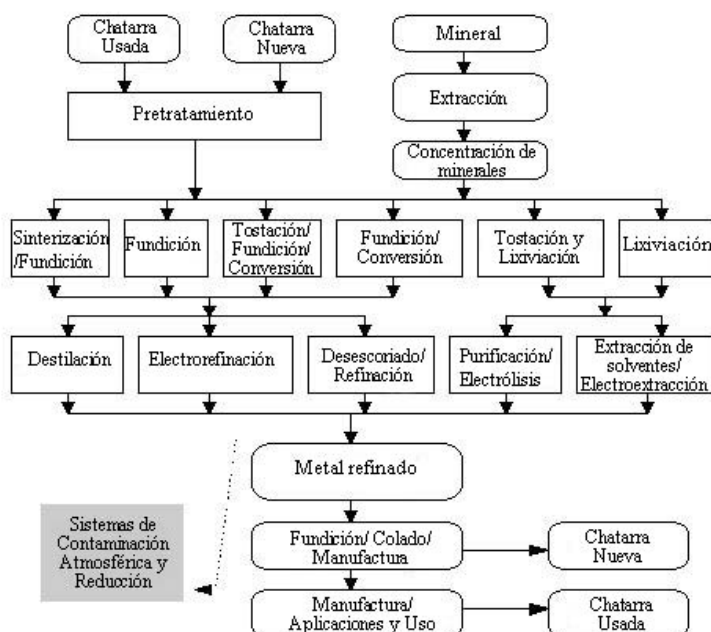
Las plantas de fundición primaria de metales comunes procesan generalmente concentrado de mineral. La mayoría de las fundidoras primarias tienen la capacidad técnica de complementar el

alimento de concentrado primario con materiales secundarios (ej., reciclables).

La Figura 8 presenta un diagrama de flujo con los principales procesos de producción correspondientes a la fundición y refinación primarias.

Se considera que las sustancias del Anexo C del Convenio de Estocolmo se originan por procesos térmicos metalúrgicos a altas temperaturas, por lo tanto, los procesos hidrometalúrgicos no se analizarán en esta sección sobre mejores técnicas disponibles para la fundición primaria de metales comunes.

Figura 8. Diagrama de flujo genérico para la fundición primaria de metales comunes



En países en desarrollo y países con economías en transición se realizan a veces actividades de recuperación de metal en instalaciones pequeñas y artesanales. Estos procesos artesanales pueden constituir fuentes importantes de contaminación y afectar la salud humana. El aluminio, antimonio, cobre, estaño, hierro, manganeso, mercurio, oro, plata, plomo, tungsteno y zinc son metales que se producen en actividades de recuperación en instalaciones pequeñas y artesanales. Es habitual que en estas actividades no se realicen controles de contaminación, por lo tanto, pueden ser fuentes de las sustancias del Anexo C.

Estas técnicas no se consideran mejores técnicas disponibles ni mejores prácticas ambientales. No obstante, como mínimo deberían reunir condiciones adecuadas de ventilación y manipulación de materiales para disminuir la exposición de seres humanos a contaminantes derivados.

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

Las fundidoras primarias de metales comunes pueden ser fuente de las sustancias del Anexo C. La formación y liberación de estas sustancias a partir de fundiciones primarias son procesos que no se comprenden del todo, y se ha demostrado que las emisiones de dibenzoparadioxinas policloradas

(PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) pueden variar significativamente entre operaciones con procesos similares.

2.1 Liberaciones al aire

2.1.1 Información general sobre emisiones de la fundición de metales comunes

“Los principales problemas ambientales en la producción de la mayor parte de los metales no ferrosos a partir de materias primas primarias son la emisión potencial al aire de polvo y metales o compuestos de metales, y de dióxido de azufre en caso de tostación y fundición de concentrados de sulfuro, o cuando se usa azufre que contiene combustibles u otros materiales. Por consiguiente, la captura de azufre y su conversión o eliminación es un factor importante en la producción de metales no ferrosos. Los procesos pirometalúrgicos son fuentes potenciales de polvo, vapores fugitivos y metales de hornos, reactores y de los canales y cucharas de colada durante el transporte del material fundido” (European Commission 2001).

2.1.2 Emisiones de PCDD y PCDF

“Hay poca información publicada sobre los mecanismos de formación de dioxinas y furanos provenientes del sector de la fundición de metales comunes, y la mayor parte se basa en la experiencia de fundiciones secundarias de metales comunes en Europa. Se encuentran algunas afirmaciones generales de que es posible que haya dioxinas y furanos en algunas de las materias primas usadas en la fundición secundaria de metales comunes, y de que muchas de estas materias primas contienen aceites y materiales orgánicos. La presencia de aceites y otros materiales orgánicos en la chatarra u otras fuentes de carbono (combustibles parcialmente quemados y reductores, como coque) pueden producir partículas finas de carbono o precursores gaseosos que reaccionan con cloruros inorgánicos o cloro orgánicamente ligado en el rango de temperatura de 250 °C a 500 °C para producir dioxinas y furanos. Este proceso se conoce como síntesis *de novo*, y depende de catalizadores como cobre y hierro. Las dioxinas y furanos se destruyen a altas temperaturas (por encima de 850 °C) en presencia de oxígeno, pero aún así puede haber síntesis *de novo* al enfriarse los gases” (Charles E. Napier Co. Ltd 2002).

La información existente sobre emisiones de PCDD y PCDF provenientes de diversos sectores de fuentes (ej., incineradoras, hornos de arco eléctrico, plantas sinterizadoras de hierro) sugiere que las tecnologías y técnicas del proceso, y el correspondiente acondicionamiento de gases residuales, puede afectar la formación y posterior liberación de PCDD/PCDF.

En instalaciones de fundición y refinación de metales comunes de Canadá se realizaron pruebas de emisiones para detectar PCDD y PCDF, y los resultados de este trabajo mostraron que los niveles de concentración variaban según el tipo de sistema de acondicionamiento de gases residuales.

Por lo general, en las fundiciones canadienses se procesan concentrados de sulfuro y, en algunas plantas, también algunos materiales secundarios. El acondicionamiento de gases residuales varía desde una depuración exhaustiva (ej., desempolvamiento de alta eficiencia) y conversión en ácido sulfúrico, a una eliminación del polvo con filtros de tela o precipitadores electrostáticos. Estas plantas producen níquel, cobre, plomo, zinc, y otros metales co-producto. En este programa de pruebas canadiense participaron once plantas, y se realizaron aproximadamente veinte pruebas de emisiones en 16 fuentes distintas. Ninguna planta tenía la misma combinación y configuración de procesos de producción y sistemas de acondicionamiento de gases residuales que otra, lo que complicó aún más cualquier análisis posible. Siendo así, las observaciones que se presentan a continuación son índole general.

Cuando los gases residuales se limpiaban (es decir, se desempolvaban, depuraban) y procesaban en una planta ácida para convertir los gases residuales con alto contenido de dióxido de azufre (SO₂) en ácido sulfúrico, los resultados de las pruebas de emisiones mostraban concentraciones de menos de

5 pg (0.005 ng) EQT-I/m³.⁵

Cuando los gases residuales se desempolvaban con filtros de manga, el rango de concentración típico era de unos pocos pg EQT-I/m³ a < 30 pg EQT-I/m³.

Cuando los gases residuales se desempolvaban con un precipitador electrostático, los rangos de concentración eran de 30 pg EQT-I/m³ a 500 pg EQT-I/m³, aproximadamente.

2.2 Liberaciones a otros medios

Sólo existe información sobre liberaciones al aire de las sustancias del Anexo C provenientes de fundiciones primarias de metales comunes. No obstante, es probable que se encuentren en algunos efluentes líquidos provenientes de depuradores húmedos, y en algunos polvos y residuos de depuradores recolectados por los sistemas de reducción de contaminación atmosférica.

3. Procesos alternativos para la fundición de metales comunes

De conformidad con el Convenio de Estocolmo, al considerar propuestas para la construcción de una nueva planta para fundición de metales comunes, se debería dar prioridad a los procesos, técnicas o prácticas alternativas que tienen una utilidad similar pero que evitan la formación y liberación de las sustancias identificadas.

Como se indicó en la Figura 8, en la fundición primaria de metales comunes se emplea toda una serie de procesos. Los procesos utilizados para producir metales comunes en bruto o refinados que provienen de fuentes primarias dependerán en gran medida del mineral o concentrado disponible (ej., mineral de laterita o de azufre), y de otras consideraciones (ej., propiedades del metal o metales requeridos, propiedades de los materiales de alimentación, fuentes de combustible y energía disponibles, consideraciones económicas y de capacidad).

Se considera que la formación y liberación de las sustancias del Anexo C son resultado operaciones metalúrgicas a altas temperaturas. Al considerar propuestas para la construcción y puesta en servicio de nuevas plantas o procesos para la fundición de metales comunes, y cuando sea técnicamente factible, deberían considerarse los procesos hidrometalúrgicos (ej., lixiviación, electroextracción) como alternativa para los procesos pirometalúrgicos (ej., tostación, fundición, conversión, pirorefinación).

4. Medidas primarias y secundarias

Hace falta información sobre la liberación de sustancias del Anexo C de las operaciones de fundición primaria de metales comunes. No se han determinado técnicas específicas del sector de la fundición primaria de metales comunes para prevenir o controlar la formación y liberación involuntaria de PCDD/PCDF y otras sustancias del Anexo C. Las siguientes medidas constituyen medidas generales que pueden disminuir las emisiones contaminantes de fundiciones primarias de metales comunes, incluidas las liberaciones de PCDD/PCDF.

No es fácil saber la reducción de emisiones que se puede lograr con la sola ejecución de medidas primarias. Por consiguiente, se recomienda prever la aplicación de medidas tanto primarias como secundarias.

4.1 Medidas primarias

Por medidas primarias se entienden las medidas de prevención de contaminación que evitan o disminuyen la formación y liberación de las sustancias establecidas, a saber PCDD, PCDF, hexaclorobenceno (HCB) y bifenilos policlorados (PCB). A veces se las denomina medidas de

⁵ 1 pg (picogramo) = 1 x 10⁻¹⁵ kilogramo (1 x 10⁻¹² gramo); 1 ng (nanogramo) = 1 x 10⁻¹² kilogramo (1 x 10⁻⁹ gramo), para información sobre mediciones de toxicidad véase la sección I.C, subsección 3, de estas directrices. Para fuentes metalúrgicas se emplean las condiciones operativas de concentración de oxígeno de los gases de escape.

optimización o integración del proceso. La prevención de la contaminación se define como “el uso de procesos, prácticas, materiales, productos o energía que evitan o disminuyen la creación de contaminantes y desechos, y reducen el riesgo total para la salud humana o el medio ambiente” (véase la sección III.B de estas directrices).

Las medidas primarias que pueden ayudar a reducir la formación y liberación de contaminantes son las siguientes:

4.1.1 Uso de procesos hidrometalúrgicos

Usar procesos hidrometalúrgicos en vez de procesos pirometalúrgicos cuando sea posible es una forma significativa de prevenir emisiones. Las plantas de electrólisis de circuito cerrado ayudarán a prevenir la contaminación.

4.1.2 Control de calidad del material de alimentación (chatarra)

Debería evitarse la presencia de componentes con aceites, plásticos y cloro en los materiales de chatarra para alimentación a fin de reducir la generación de PCDD/PCDF durante la combustión incompleta o por síntesis *de novo*. El material de alimentación debería clasificarse según la composición y posibles contaminantes. La selección y clasificación para evitar la introducción de material contaminado con materia orgánica o precursores puede reducir el potencial de formación de PCDD/PCDF. Las técnicas de almacenamiento, manejo y pretratamiento estarán determinadas por la distribución según tamaños y la contaminación del alimento.

Los métodos para considerar son los siguientes (European Commission 2001, p. 232):

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

4.1.3 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 para destruir PCDD/PCDF. Lo ideal sería monitorear constantemente las emisiones de PCDD/PCDF a fin de garantizar menos liberaciones. Para algunos sectores (ej., incineración de desechos) el muestreo continuo de las emisiones de PCDD/PCDF ha sido demostrado, pero aún se está investigando en este campo. 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.

4.1.4 Uso de la tecnología de fusión flash

La alternativa más efectiva para prevenir la contaminación es escoger un proceso que suponga un menor consumo energético y menos emisiones. Cuando se emplean técnicas pirometalúrgicas, la tecnología de fusión *flash* en lugar de tecnologías más antiguas (ej., tostadores, altos hornos) permite reducir significativamente el consumo de energía y las emisiones. La fusión *flash* también producirá una alta concentración de dióxido de azufre en la corriente de gases residuales, lo que permitiría la

fijación o recuperación eficiente del dióxido de azufre antes de la evacuación de los gases residuales.

4.1.5 Máximo incremento del contenido de SO₂ para fijación de azufre

Una medida general implica operar los procesos de forma que se obtenga una máxima concentración de SO₂ en los gases de escape (al procesar minerales o concentrados de sulfuro). Por consiguiente, es importante seleccionar un proceso que utilice aire enriquecido con oxígeno (u oxígeno puro) para elevar el contenido de SO₂ en la corriente de gas del proceso, y reducir el volumen total de la corriente, permitiendo así una fijación eficaz de SO₂.

4.2 Medidas secundarias

Por medidas secundarias se entienden las tecnologías o técnicas de control de contaminación, que a veces se describen como tratamientos de final de proceso.

Las medidas secundarias que pueden contribuir a reducir la formación y liberación de emisiones contaminantes son las siguientes:

4.2.1 Limpieza de gases de alta eficacia y conversión de SO₂ en ácido sulfúrico

Para los gases residuales ricos en SO₂ (normalmente 5%, o más) generados por el procesamiento pirometalúrgico de minerales o concentrados de sulfuro, una prelimpieza de gran eficiencia de los gases residuales seguida de conversión de SO₂ en ácido sulfúrico se consideran en conjunto mejores técnicas disponibles para este tipo de fuente. Las concentraciones de PCDD/PCDF con esta combinación de técnicas son < 0.005 ng EQT-I/m³.

Para la conversión en ácido sulfúrico, un proceso de contacto doble y adsorción doble se considera una mejor técnica disponible. Un planta de este tipo no debería emitir más de 0.2 kg de SO₂ por tonelada de ácido sulfúrico producida (partiendo de una eficiencia de conversión de 99.7%) (World Bank 1998).

Los gases residuales ricos en SO₂ provenientes de plantas de fundición pasan por un tren de limpieza de gases, que normalmente contiene un sistema de desempolvamiento de alta eficiencia, antes de llegar a la planta de ácido sulfúrico.

Esta combinación de técnicas tiene la ventaja adicional de controlar las emisiones de polvo y de SO₂, además de los PCDD/PCDF.

Otras técnicas para la fijación de azufre, que pueden requerir prelimpieza de gases residuales antes de la conversión o recuperación, pueden contribuir a reducir las emisiones de PCDD/PCDF (World Bank 1998). Estas técnicas son:

- 1 Recuperación del dióxido de azufre líquido (absorción de los gases residuales limpios y secos en agua o absorción química por bisulfito de amonio o dimetilnilina).
- 2 Recuperación como azufre elemental, mediante reductores como hidrocarburos, carbono o ácido sulfhídrico. Normalmente, cuando se usa esta técnica, el contenido de azufre en el gas sigue siendo mayor contenido aceptable. Las condiciones de reducción también son favorables para la formación de dioxinas. Así, pues, después de la recuperación, el gas debería someterse a postcombustión y lavarse con técnicas como la depuración.

4.2.2 Recolección de vapores y gases

Las emisiones atmosféricas deberían controlarse en todas las etapas del proceso, incluida la manipulación del material, fundición y puntos de transferencia del material, a fin de controlar las emisiones de PCDD/PCDF. Los hornos sellados son primordiales para contener emisiones fugitivas y permiten 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 atrapar los vapores. Puede ser necesario que el horno o reactor estén en recintos cerrados. Si no se puede efectuar una extracción y contención de vapores primarias, el horno debería estar encerrado para poder extraer,

tratar y descargar el aire de la ventilación. 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 captación de vapores, reducir el tamaño de los ventiladores y, por lo tanto, disminuir los costos. Los carros o contenedores de carga sellados que se usan en hornos de reverbero pueden reducir significativamente las emisiones fugitivas al aire ya que retienen las emisiones durante la carga (European Commission 2001, p. 187–188).

El uso de hornos de reverbero disminuye constantemente por la dificultad de controlar las emisiones y los altos costos que implica. Es difícil imaginar que se construyan más hornos de reverbero.

(Comunicación Personal, Febrero 2006)

4.2.3 Eliminación del polvo de alta eficiencia

El proceso de fundición genera grandes volúmenes de material particulado con una gran área superficial en la que pueden adsorberse los PCDD/PCDF. Estos polvos y compuestos de metal deberían eliminarse para reducir las emisiones de PCDD/PCDF. Se deberían emplear técnicas de despolvamiento de muy alta eficiencia, como por ejemplo, los filtros de cerámica, filtros de tela de alta eficiencia o el tren de limpieza de gases antes de pasar a la planta ácido sulfúrico.

Para controlar el polvo se debería dar preferencia a los filtros de tela en lugar de los depuradores húmedos y precipitadores electrostáticos húmedos o calientes. El polvo derivado del equipo para control de polvo debería devolverse al proceso. El polvo devuelto o recolectado debería tratarse en hornos de alta temperatura para destruir PCDD/PCDF y recuperar metales, de preferencia reciclando el polvo en el mismo proceso de fundición. El polvo capturado que no se recicle se deberá eliminar en un relleno sanitario seguro o de alguna otra forma aceptable.

El funcionamiento de los filtros de tela debería monitorearse constantemente con dispositivos para detectar fallas en las mangas.

5. Nuevas investigaciones

Se ha aplicado la reducción catalítica selectiva para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) de diversos procesos industriales. Se ha demostrado que la tecnología modificada de reducción catalítica selectiva (es decir, con una mayor área reactiva) y los procesos de selección catalítica descomponen los PCDD y PCDF contenidos en los gases residuales, probablemente mediante reacciones de oxidación catalítica. Este proceso puede considerarse una técnica en evolución con potencial de reducir de manera efectiva las emisiones de contaminantes orgánicos persistentes de operaciones de fundición de metales comunes y otras aplicaciones. Sin embargo, 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 utilizar este proceso.

6. Resumen de medidas

Las tablas 15 y 16 presentan un resumen de las medidas analizadas en las secciones anteriores.

Tabla 15. Medidas para nuevas operaciones de fundición primaria de metales comunes

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Procesos alternativos	Se debería dar prioridad a los procesos alternativos que tienen un potencial menor de afectar el medio ambiente que la fundición pirometalúrgica de metales comunes.	Los procesos hidrometalúrgicos son un medio importante de prevenir emisiones. Se ha comentado que debería considerarse la lixiviación atmosférica directa de concentraciones de sulfuros (concentrados Fe _x a Zn) (Representante de Finlandia, 2006) Las plantas de electrólisis de circuito cerrado contribuirán a prevenir la contaminación.	
Requisitos de desempeño	Las nuevas operaciones de fundición primaria de metales comunes debería permitir alcanzar niveles estrictos de desempeño y registro asociados a mejores técnicas disponibles.	Se deberían considerar las medidas primarias y secundarias que figuran en la Tabla 16.	Los requisitos de desempeño deberían tomar en consideración los niveles alcanzables de emisiones de PCDD/PCDF identificados en la subsección 7.

Tabla 16. Resumen de medidas primarias y secundarias para operaciones de fundición de metales comunes

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Medidas primarias			
Uso de procesos hidrometalúrgicos	Usar procesos hidrometalúrgicos en vez de procesos pirometalúrgicos, cuando sea posible, es una forma importante de prevenir emisiones. Las plantas de electrólisis de circuito cerrado ayudarán a prevenir la contaminación.	El uso de los procesos hidrometalúrgicos dependerá mayormente del mineral y concentrado que se procese (ej., laterita o sulfuro). La combinación de hidrometalurgia y pirometalurgia, técnicas nuevas para metales como níquel y cobre, puede servir para la fundición de zinc. (Representante de Finlandia, 2006)	

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Control de calidad del material de alimentación (chatarra)	La selección y clasificación para evitar introducir material contaminado con materia orgánica o precursores puede reducir el potencial de formación de PCDD/PCDF.	<p>Métodos para consideración:</p> <p>Eliminación del aceite del alimento (ej., eliminación térmica de revestimientos y aceites seguida de postcombustión para destruir cualquier material orgánico en los gases residuales).</p> <p>Utilización de técnicas de molienda y trituración con buenos sistemas de extracción y reducción de polvo. Las partículas restantes pueden tratarse con técnicas de separación neumática o por densidad para recuperar metales valiosos.</p> <p>Eliminación de plásticos por desforramiento de cables (ej., posibles técnicas criogénicas para hacer friables los plásticos y fáciles de separar).</p> <p>El método prioritario sería un mezclado suficiente del material para obtener un alimento homogéneo y para que las condiciones sean estables.</p> <p>(Representante de Finlandia, 2006)</p>	
Control efectivo del proceso	Deberían utilizarse sistemas de control del proceso para mantener la estabilidad del mismo y para que opere según parámetros que contribuyan a disminuir la generación de PCDD/PCDF. A falta de un monitoreo constante de PCDD/PCDF, otras variables, como temperatura, tiempo de residencia, composición de gases y reguladores de flujo para captación de vapores, deberían ser monitoreadas y mantenidas a fin de establecer las condiciones de funcionamiento óptimas para la reducción de PCDD/PCDF.	Por ejemplo, las temperaturas del horno deberían mantenerse por sobre los 850 °C para destruir PCDD/PCDF.	

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Uso de la tecnología de fusión <i>flash</i>	Cuando se emplean técnicas pirometalúrgicas, la tecnología de fusión <i>flash</i> en lugar de tecnologías más antiguas (ej., tostadores, altos hornos) permite reducir significativamente el consumo de energía y las emisiones.	La fusión <i>flash</i> también producirá una alta concentración de SO ₂ en la corriente de gases residuales, que permitiría la fijación o recuperación eficiente de SO ₂ antes de la evacuación de los gases residuales.	
Maximizar el contenido de SO ₂ para fijación de azufre	Esta medida general implica operar los procesos de forma que se obtenga una máxima concentración de SO ₂ en los gases de escape (al procesar minerales o concentrados de sulfuro), para permitir la recuperación o fijación del azufre. Se debería dar preferencia a procesos que emplean aire enriquecido con oxígeno (u oxígeno puro) para aumentar el contenido de SO ₂ del flujo de gas del proceso y reducir el volumen total de la corriente.		
Medidas secundarias			
Estas medidas secundarias pueden reducir eficazmente las emisiones de PCDD/PCDF y deberían considerarse como ejemplos de mejores técnicas disponibles			
Limpieza de gases de alta eficiencia y conversión de SO ₂ en ácido sulfúrico	Deberían utilizarse gases residuales ricos en SO ₂ , una prelimpieza de alta eficiencia de los gases residuales seguida de conversión de SO ₂ en ácido sulfúrico, que en conjunto se consideran mejores técnicas disponibles.	Esta combinación de técnicas tiene la ventaja adicional de controlar las emisiones de polvo y de SO ₂ , además de los PCDD/PCDF.	Las concentraciones de emisiones de PCDD/PCDF con el uso de una limpieza de gases de alta eficiencia y conversión del SO ₂ en ácido sulfúrico son < 0.005 ng EQT-I/m ³ .
Recolección de vapores y gases	Las emisiones atmosféricas deberían controlarse en todas las etapas del proceso, incluida la manipulación del material, fundición y los puntos de transferencia del material, a fin de controlar las emisiones de PCDD/PCDF.		

Medida	Descripción	Consideraciones	Otros comentarios
Eliminación de polvo de alta eficiencia	<p>Los compuestos de polvo y metal deberían retirarse para reducir las emisiones de PCDD/PCDF. Se deberían emplear técnicas de despolvamiento de muy alta eficiencia, como por ejemplo, los filtros de cerámica, filtros de tela de alta eficiencia o el tren de limpieza de gases antes de pasar a una planta de ácido sulfúrico.</p> <p>El polvo del equipo de control de polvos debería devolverse al proceso.</p> <p>El polvo devuelto o recolectado debería tratarse en hornos de alta temperatura para destruir PCDD/PCDF y recuperar metales.</p> <p>El funcionamiento de los filtros de tela debería monitorearse con dispositivos para detectar fallas en las mangas.</p>	<p>Para controlar el polvo, se debería dar preferencia a los filtros de tela en lugar de depuradores húmedos, precipitadores electrostáticos húmedos o calientes.</p> <p>El polvo capturado que no se recicle se deberá eliminar en un relleno sanitario seguro o de alguna otra forma aceptable.</p>	

7. Niveles de desempeños asociados a mejores técnicas disponibles

Los niveles de desempeño que se asocian a mejores técnicas disponibles en materia de emisiones atmosféricas de PCDD/PCDF para fundiciones primarias de metales comunes son $< 0.1 \text{ ng EQT-I/Nm}^3$ (con concentraciones operativas de oxígeno).

Referencias

Charles E. Napier Co. Ltd. 2002. *Generic Dioxin/Furan Emission Testing Protocol for the Base Metals Smelting Sector*. Prepared for Environment Canada.

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.

World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production*. Chapters on copper, nickel, lead and zinc smelting. www-wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_

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.