

La medición rigurosa de emisiones brutas de partículas en la fusión de hierro como herramienta para su óptima gestión



Antton Meléndez-Arranz*
Cristina Gutiérrez-Cañas Mateo**

Dr. Ingeniero Industrial
Prof. Dra. Ingeniero Industrial

* TECNALIA R & I. Mikeletegi Pasealekua, 2 – 20009 San Sebastián. Tfno: +34 902 760000.
antton.melendez@tecnalia.com

** UPV/EHU. ETSI. Alda. Urquijo, s/n – 48008 Bilbao. Tfno: +34 94 6012000.

Recibido: 09/01/2012 • Aceptado: 25/04/2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4572>

THE RIGOROUS MEASUREMENT OF RAW PARTICLE EMISSIONS IN IRON FOUNDRIES AS A TOOL FOR AN OPTIMIZED MANAGEMENT

ABSTRACT

• In this article, the author is going to present the results of a large research project related to the particulate matter within the iron foundries melting shops.

It was decided to analyze the raw emissions, in other words, emissions produced behind the fabric filters, in order to assure that obtained data could complete the available low quality databases for the foundry sector. After samplings and calculated amounts, the collected particles were analyzed and related to used raw materials and processes (the most common ones). Based on these results different and standardized emission factors will be proposed, justifying their usefulness or competitiveness improvement for foundries and taking into account environmental aspects.

Additionally, these data are going to provide the manufacturers and designers of fabric filters who will find up in the results of this project the sufficient information for developing new techniques and devices in order to minimize the most critic and harmful particle fractions, where metals are present.

• **Keywords:** foundry, cast iron, particulate matter, particle morphology.

RESUMEN

En este artículo, el autor presenta los resultados de un largo proyecto de investigación en el campo del medio ambiente en fundición de hierro, más concretamente referido a las emisiones de partículas en el área de fusión.

Se ha elegido medir las emisiones brutas de los focos emisores, es decir, antes de filtro, para que los datos contribuyan a mejorar la escasa calidad de las actuales bases de datos existentes en el sector y que con ellos las fundiciones puedan establecer estrategias a la hora de elegir los medios fusores y de minimización de emisiones más adecuados, sin menoscabo de su competitividad y mejorando los aspectos medioambientales. Además de la cuantificación de las emisiones desde los medios fusores más utilizados, se han analizado las partículas y se han relacionado con los procesos y las materias primas. Basados en todo ello, se proponen factores de emisión, nuevos y estandarizados, y se justifica la utilidad y el alcance de cada uno de ellos.

Por último, los proveedores de equipos para la reducción de estas emisiones, encontrarán datos de calidad, de cada medio fusor estudiado, facilitándoles la búsqueda de nuevas y mejores tecnologías disponibles para reducir las fracciones donde se concentran los metales, a priori, las más perjudiciales para el ambiente y la salud.

Palabras clave: fundición, fundición de hierro, medio ambiente, emisión de partículas, morfología de partículas.

1. INTRODUCCIÓN AL ESCENARIO DE TRABAJO

La exposición al problema de las partículas está asociado a problemas de salud y de esperanza de vida, sin embargo, es difícil proponer una teoría que explique por completo esta relación en términos de composición química del aerosol [Pope, 2000]. La fracción de partículas ricas en metales es baja y muy variable, de la misma forma que las concentraciones de especies metálicas, en general son muy bajas también.

La bibliografía sobre toxicología clásica [COMEAP, 1995]; [Harrison et al, 1999] aún es hoy incapaz de demostrar la relación de mortalidad o de morbilidad con la masa de PM (partículas) en depositación pulmonar si bien parece resultado de diversos procesos, todos ellos dependientes de la tasa de partículas. Por tanto, conocer bien los mecanismos determinantes requiere de un conocimiento más detallado de las partículas finas y sus características propias.

A medida de que las técnicas de filtrado han progresado, fracciones finas como PM_{2.5} (partículas <2,5 μm) o inferiores, que en la emisión primaria suelen ser bajas, pueden terminar siendo relevantes en la emisión final. A causa de ello las agencias involucradas están revisando conceptos, métricas y valores proponiendo las BATs (Best Available Technologies, Mejores Técnicas Disponibles) recogidas en el actual BREF (BATs Reference Documents, Documento de referencia de las mejores técnicas disponibles), especificadas para cada sector industrial. En el caso concreto de las fundiciones de hierro las BAT y las medidas de control siguen siendo poco claras [IPPC Bureau, 2004], donde se dice que:

... 'El principal control de emisiones varía dependiendo del tipo de horno de la forma siguiente: contención de las emisiones fugitivas, especialmente en las cargas, control de las adiciones de fluidificantes, de la temperatura (utilización de la energía), aseguramiento de las mejores condiciones de combustión, mantenimiento del quemador, de los revestimientos, o las emisiones al aire, que deben ser extraídas y dispersadas en una chimenea de altura suficiente'...

Los actuales límites de PM en procesos de fundición van desde 10 mg/Nm³ hasta 115 mg/Nm³ para ciertos tipos de cubilotes [DEFRA, 2006]. No obstante, para cubilotes y para el resto de equipos fusores en general, se espera que la mayor parte de los procesos no superen 20 mg/Nm³ y 50 mg/Nm³ en filtros de mangas y de vía húmeda respectivamente. El nivel de emisión asociado a las BAT se establece entre 5 y 20 mg/Nm³ [IPPC, 2004] dependiendo de los componentes y de los caudales de las partículas.

En los próximos años se prevé una intensificación en los requerimientos legales y ya se han anticipado algunos aspectos, pero a día de hoy los inventarios de emisiones de PM₁₀ y PM_{2.5} no están tan desarrollados como los de SO₂ o NO_x. Las partículas finas serán la clave sobre la que se focalizará el riesgo existente. En lo relativo a PM_{2.5} El Directorado General de la Comisión Europea está trabajando

una Directiva para los estados miembros que reduzca la media de concentraciones en un 20% entre 2010 y 2020 dando libertad en el camino técnico a recorrer.

Si en los próximos años se establece obligatoriedad de monitorización para PM_{2.5}, se conseguirá estar a la altura, salvando aspectos que dificultan mucho el trabajo del sector de fundición en el control eficiente de estas emisiones. Por un lado el desconocimiento sobre la génesis de las emisiones propias [Chang et al, 2005], por otro el hecho de que aún las técnicas específicas de eliminación de PM_{2.5} están sin concluir y por último que requieren de unas métricas para aerosoles más adecuadas [Ylitalo & Hautanen, 1998; Gutiérrez-Cañas et al, 2002] y un mayor conocimiento experimental de los procesos de las fracciones más finas.

La falta de datos fiables sobre emisiones de los medios fusores en las bases de datos existentes a escala mundial [NPI Australia, 1999], [AEAT UK, 2004] o [IPPC, 2004] hacen que la información sea diversa, dispersa y escasamente útil, porque además proviene de diferentes fuentes, a menudo es obtenida con sistemas de medición poco comparables y más a menudo aún, solo de un ratio medio asumido entre PM₁₀ y PM_{2.5}. Todo ello nos conduce a intentar cubrir la necesidad de una actualización de la evaluación de la emisión de aerosoles de origen antropogénico, focalizándolo más en las fracciones fina y ultrafina debido por su asociación con otros contaminantes específicos [García et al, 2004] para obtener datos de alta especialización de la generalidad de medios fusores.

En el caso concreto de los procesos pirometalúrgicos (cubilotes, hornos de gas u otros), se espera mayoría de partículas ricas en metal en el régimen submicrométrico [Meléndez, García et al, 2006]. Si la fracción fina (submicrométrica) formada por vapores metálicos, óxidos de los mismos y otras sustancias condensables pudiera ser forzada hacia procesos de condensación, coalescencia, aglomeración, etc., que los concentran en gruesos, los convertiría en un sumidero de mucha más fácil gestión. Similarmente, promover mecanismos fisicoquímicos de interacción con la fracción gruesa podría ser asimismo otro interesante sumidero.

Si a día de hoy las empresas de producción en general se enfrentan a la cuestión medioambiental con pocos conocimientos, la atomización del sector de fundición agrava este problema. Dados los pocos datos que están disponibles las relaciones causa-efecto son muy poco conocidas para los implicados. Desde este mismo punto de vista hechos como la condensación sobre las partículas de otros polucionantes como dioxinas [Meléndez & Uribe, 2009] y compuestos similares lo hacen más importante aún.

El trabajo que aquí se presenta se ha centrado en analizar la formación de las partículas en relación a los procesos (medios de fusión más comunes en fundición de hierro), en tratar de racionalizar la cuantificación de sus emisiones de partículas y en profundizar en el conocimiento de sus propiedades antes de filtro y de las dinámicas de proceso. Conociendo el origen (emisiones brutas) se podrá actuar sobre el resultado (emisiones al exterior).

Todos los datos de las mediciones se han llevado a cabo en estricta marcha industrial, con las dificultades que esto conlleva, por no intervenir en el régimen de trabajo habitual. Sin embargo también significa una alta representatividad, a pesar de que en ocasiones los equipos trabajaron rebasando las condiciones de diseño. Los diferentes procesos (tamaño de piezas y/o cadencia productiva) requieren diferentes cargas metálicas, susceptibles de producir diferentes PM en cada caso, siendo poco conocidas su naturaleza y cantidad al igual que los métodos para controlarlas.

Concluyendo la exposición del escenario de trabajo, diremos que discontinuidad en los procesos de fundición no significa necesariamente que sean estacionarios. Veremos como las cargas repetitivas de un cubilote son de facto un ciclo cada pocos minutos; obviamente lo son los ciclos ‘*tap to tap*’ (pie de baño) cada 15 o 20 minutos en el horno de inducción; o en los hornos rotativos, cuyo ciclo es ‘*tap to charge*’ (a carga completa) y que puede variar desde 1 a 2,5 horas, son en sí mismo un ciclo continuo, pero en el conjunto de la planta donde operan no ocasionan emisiones ni continuas ni estacionarias, sobre todo trabajando en solape. Por tanto, todos los equipos pueden ser considerados en este aspecto de modo similar.

Los procesos operados discontinuamente tienen problemáticas propias en los dispositivos de control de emisiones al aire (APCDs) y en la caracterización de éstas, derivadas de sus cortas evoluciones y de que la mayor parte de los métodos de medida han sido validados o se validan con procesos continuos estables, que no son el caso de la fundición.

2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, OBJETIVOS Y MEDIOS DISPUESTOS

2.1 DEFINICIÓN Y ALCANCE DEL TRABAJO

Aunque en sectores como el del cemento o la siderurgia el tipo de datos que se van a tratar aquí estén bastante definidos y se haya trabajado sobre ellos, no ha ocurrido lo mismo en la fundición en general. Por todo ello, el objetivo principal del trabajo, circunscrito a la fundición de hierro, ha de ser la caracterización y cuantificación de las emisiones sólidas en el proceso de fusión, consiguiendo buenos datos en términos y ratios directamente relacionables con los procesos productivos.

De este objetivo principal se derivan los siguientes objetivos secundarios:

- Para los diseñadores de herramientas de medición y de captación o eliminación de emisiones particuladas.

Se provee un conjunto de datos fiables y de calidad para la reingeniería de los dispositivos que utilizan y así llegar a:

- Monitorizar y, por tanto, controlar la operación
- Especificar, mejorar y diseñar sobre lo actualmente existente las nuevas generaciones de instalaciones de filtración.

- Para los gestores de las plantas. Basándose en estos datos y caracterizaciones, expresados como factores de emisión, unidades directamente relacionables con el proceso, poder planificar sobre las emisiones acciones rápidas y certeras en:

- Conocimiento del impacto de los focos emisores sobre el proceso
- Previsión de inversiones para reducir ese impacto

2.2 MEDIOS DISPUESTOS EN EL TRABAJO

Los medios técnicos utilizados para la obtención de los datos que permitan alcanzar los objetivos citados fueron los siguientes:

- Equipos de medición y caracterización de emisiones
 - Equipos convencionales (filtro total e impactores en cascada)
 - Analizadores de aerosoles en tiempo real (ELPI y APS)
 - Microscopio electrónico de barrido (SEM equipado con sonda EDS)
- Medios fusores estudiados. Los más comúnmente utilizados en fusión de hierro:
 - Horno eléctrico de inducción
 - Cubilote
 - Hornos rotativos de oxicomustión
- Inventarios de emisiones existentes. Se han revisado los disponibles en:
 - IPPC. BREF Forja y Fundición, en particular las tablas 3.3 y 3.17.
 - DEFRA 2007 (UK). Son datos generalistas y por sectores.
 - EPA americana. Adjuntan la valoración de la calidad de las mediciones.

3. METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA EXPERIMENTACIÓN

3.1 ‘SET-UP’ EXPERIMENTAL APLICADO AL GAS BRUTO

Se utilizaron los equipos que se indican a continuación en los sinópticos de los montajes (Figura 1).

- Trenes de muestreo:
 - Cabeza vertical (s/norma VDI 2066) y
 - Cabeza horizontal (s/método EPA)
- Equipos de medición:
 - Filtro total
 - Impactores en cascada: Andersen, Dekati y Kalman
 - Analizadores de aerosoles en tiempo real: ELPI y APS

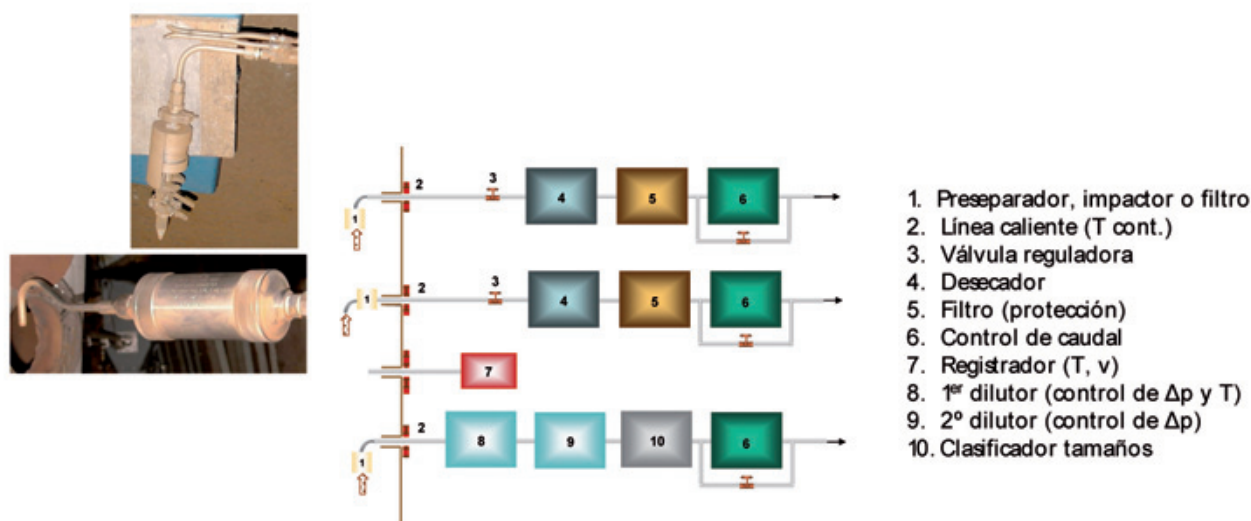


Figura 1. Sinóptico de los equipos de medición 'in situ' (cabeza de muestreo en línea con el tren o con el flujo de gases)

3.2 ELECCIÓN DE HORNOS/INSTALACIONES

Los hornos elegidos para la experimentación del trabajo fueron los más comunes en el mundo de la fundición de hierro convencional, es decir:

- Horno eléctrico de inducción
- Cubilote de viento caliente
- Horno rotativo, previamente optimizado energéticamente con el programa ROTAMATIK desarrollado por TECNALIA

Dada la posibilidad surgida durante el trabajo de usar otras mediciones llevadas a cabo en su mayoría en similares condiciones a las del proyecto y por el mismo equipo técnico, se decidió incluir en él los resultados para una mayor representatividad de los mismos. Una parte de ellas

fueron obtenidas en el curso del proyecto DIOFUR, dentro del 6º PM de la *Comisión Europea* (Meléndez & Uribe 2009, referencias 11 y 14 de la bibliografía adjunta) y el resto fruto de los controles periódicos que como Organismo Autorizado se nos contratan para tal fin por parte de las empresas de la CAPV en el curso del cumplimiento en esta materia. Todos incluidos con la debida confidencialidad.

Los datos del proyecto DIOFUR aportan datos adicionales del horno eléctrico de arco en fusión de acero moldeado y algunos datos más de hornos rotativos comparables a los planificados.

Aunque de todos ellos solo se dispone de los resultados numéricos, han servido para compararlos con los correspondientes al trabajo de base y para tener datos sobre un cuarto tipo de horno, interesante, pero menos común y fundiendo acero en lugar de hierro. Se denominarán 'mediciones adi-

Instalación estudiada	Capacidad fusora	Tipo de producto	Materias primas utilizadas	Análisis químicos					
				%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
Horno rotativo	2,5 t (P)	Pieza pequeña en fundición (gris) para calderas. Producto propio	Lingote, acero paleable (limpio) y retornos propios	3,0±3,2	1,7±1,9	0,6±0,7	<0,1	<0,10	0,2±0,3
	3,0 t (NP)	Pieza pequeña diversa (gris)	Ídem y chatarra de fundición	3,6±3,7	2,4±2,5	0,10	0,03	0,002	-
	3,0 t (NP)	Pieza pequeña y mediana diversa (gris y esferoidal)							
	12 t (NP)	Fusor puro alimentando en duplex a un horno de inducción (esferoidal)	Lingote, acero paleable (limpio) y retornos propios	2,5±3,2	0,5±1,0	0,10	0,03	<0,10	-
	20 t (P)	Grandes piezas para matricería y troquelería (gris)		3,5±3,7	2,4±2,6	0,6±0,7	<0,1	<0,15	0,4±0,5
Cubilote de viento caliente	25 t/h (P)	Bloques de motor para automoción en (gris)	Paquete de acero, retornos propios y viruta de mecanizado propia	3,3±3,5	1,6±1,8	0,5±0,6	<0,05	<0,10	-
Horno eléctrico de inducción	8 t/h (P)	Pieza pequeña diversa de media y gran serie en (esferoidal)	Paquete de acero y retornos propios	3,6±3,7	2,4±2,5	0,10	0,03	0,002	-
Horno eléctrico de arco	1 x 2,5 t + 1 x 5 t (NP)	Pieza mediana y grande en acero	Chatarra de acero y retornos propios de fundición y mecanizado	Por la diversidad de aceros que fabrica no es posible incluir en este cuadro un análisis tipo, pero sí decir que se trataba de una fundición exclusiva de acero, por la singularidad del dato					

Tabla 1: Relación de instalaciones estudiadas y sus datos básicos. (P) datos planificados y (NP) no planificados o datos extras añadidos a la experimentación

cionales’. En la tabla siguiente (Tabla I) se indican los datos que definen la actividad de las fundiciones objeto del trabajo.



Figura 2: Imágenes representativas de los hornos del trabajo
Fuente: SIDER-PROGETTI, INSERTEC, HÜTTENES-ALBERTUS y documento IPPC 2004

3.3 PLAN DE EXPERIMENTACIÓN

Como decíamos, con el objetivo principal de obtener los datos de la mayor calidad posible en la generalidad de medios fusores, se simultaneó el uso de equipos de medición muy especializados, no exigibles en las medidas habituales de control de emisiones, con equipos convencionales para obtener:

- Una mayor precisión en las cantidades medidas.
- La morfología y composición de los materiales capturados.
- Una mejor resolución en la escala temporal que la obtenida con los equipos convencionales.

La obtención de estos datos a escala real, industrial y práctica, significó someterse a ciertas restricciones derivadas del propio proceso como se verá a lo largo del artículo.

Tanto las campañas planificadas, como las adicionales se resumen a continuación:

- Campañas planificadas
 - Muestreos antes de filtro:
 - Horno eléctrico de inducción (10t de capacidad nominal y 8 t/h)
 - Cubilote de viento caliente (25 t/h)
 - Hornos rotativos, pequeña capacidad (2,5t) y gran capacidad (20t). Este último sometido a análisis exhaustivo por tramos
- Datos aportados de otros equipos fusores con muestreos antes y después de filtro:
 - Muestreos antes de filtro
 - Horno rotativo de tamaño medio (12t)

- Otros hornos rotativos de pequeño tamaño (3t) para contrastar
- Muestreos después de filtro(como contraste final de todos los datos anteriores)
- Hornos rotativos de gran-media capacidad trabajando en solape (2x24t+1x12t)
- Hornos de arco (2,5t+5t) trabajando en solape. Equipo diferente a contrastar.

▪ Cuadro resumen (planificados y adicionales en Tabla II) de experimentos y equipos de medición utilizados:

Medio fusor		Equipo utilizado en la experimentación				Otras mediciones con filtro total
		Filtro total	Impactores en cascada	ELPI	APS	
H. eléctrico de inducción (IF)	8t/h	3	3	1		
H. eléctrico de arco (EAF)	1x2,5t y 1x5t					2
Cubilote (HBC)	25t/h	3	3	1	1	
H. rotativo (RF)	Pequeño 2,5t	4	4			4
	Mediano 12t					1
	Grande 20t	6	6			
	Mixto 2x24t y 1x12t					2
SubTOTALES por tipo de equipo de muestreo		6	6	1	1	9
SubTOTALES por planificación		35				9

Tabla II: Síntesis del plan de experimentación y otras medidas incorporadas

3.4 PROPUESTA DE FACTORES DE EMISIÓN QUE SE VAN A UTILIZAR

Como quiera que los factores que aplican y exigen la mayor parte de las normativas existentes a día de hoy no reflejan con precisión la realidad del foco estudiado, aunque cumplen las leyes, es escaso el horizonte de mejora que sugieren por ser datos poco inteligibles desde el punto de vista del proceso o confusamente relacionables con la propia producción que las genera. Los factores deben cubrir esto y sobre todo han de ser útiles para compararse con los mejores, para poder establecer estrategias de compra, inversión, modificación, medidas de control propio y trasladar sus buenas prácticas.

Conocer bien las emisiones brutas antes de filtro, permite independizarlas de las líneas de gases de los usuarios y tener desde el primer momento el potencial emisor intrínseco de la instalación en relación a su proceso. Estos datos facilitarán la elección y diseño de las instalaciones auxiliares y contribuirán a la aplicación de las BATs.

Para mejorar la información del foco que el habitual término en unidades de concentración (mg/Nm³) proporciona, que no siempre lo representa bien, los factores que se proponen en este trabajo serían:

- Factor específico (FE), expresado en masa de partículas en función del peso de producto (mg/tprod), permite la estimación de la incidencia de la emisión sobre las unidades producidas, incluso lo relacionaría rápidamente en términos económicos.
- Factor horario (FH), expresado en masa emitida de partículas por unidad de tiempo (por defecto horas,

mg/h), útil para la estimación de la emisión bruta periodificada a los tiempos que interesen (horario, diario, mensual, anual...).

- Factor horario específico (FEH), expresado en masa de partículas por unidades de tiempo y de peso de producción (mg/h.tprod), permite independizarlo del equipo y de la cadencia de producción (tamaño de la instalación) y del tiempo estándar de proceso. Es el ideal para comparar equipos y procesos diferentes.
- Factor de concentración (FC), el estándar más generalizado, expresado en masa de partículas por unidad de gas portador de las mismas en condiciones normales (mg/Nm³), es un valor de referencia generalizado, que fruto de un acuerdo técnico normativo todos aceptamos, de modo parecido a expresiones estandarizadas como los metros cúbicos normales (expresados en condiciones normales). En ese sentido este factor surge de un razonamiento paralelo. Para que se relacione con el proceso ha de estar basado en los tiempos del proceso y no en los de la medición, aplicar en lo posible la resolución temporal, al menos las medias de las eventuales fases existentes, y así será representativo del mismo.

El cálculo habitualmente se inicia con los FC_i y Q_i (datos de *i* muestreos) obtenidos en un determinado lapso que puede no coincidir con el tiempo estándar de proceso o de las fases del proceso. A veces Normas no correctamente interpretadas o problemas de los equipos provocan tiempos de medición lejanos de los estándar, por lo que los valores de emisión no se parecen y conducen a la confusión. De ahí que se proponga usar el FC estandarizado.

Por lo tanto, para poder calcularlos con la máxima precisión y posteriormente utilizarlos en las comparaciones entre diferentes instalaciones, un aspecto relevante de esta propuesta es el conocimiento del proceso en sus valores estándar.

La tasa total (FT) de emisión para un período de tiempo o un volumen de producción dados, se obtiene muy fácilmente a partir de FE o FH y los valores correspondientes de producción o de tiempo de proceso respectivamente.

4. RESULTADOS: DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN

4.1 ORIGEN DE LOS DATOS RECOGIDOS

Se alternan mediciones realizadas con filtro total y con impactor (clasificador inercial de partículas). El primero recoge las partículas atrapadas en el filtro específico con control de isocinetismo y el segundo las partículas clasificadas por tamaños en las diferentes etapas inerciales mediante el necesario control de la velocidad de entrada de los gases que asegure el funcionamiento según diseño. La falta de isocinetismo que pudiera darse en las mediciones con impactor (velocidad de diseño constante) y por tanto no

ajustarse a la norma adoptada (VDI 2066) se consideraron válidas porque habitualmente no es grande la diferencia y esta falta de isocinetismo en concreto, se sabe que tiende a concentrarse en las fracciones más gruesas, que son minoritarias [Brockmann en Baron-Willeke, 2001].

Como ejemplo ilustrativo de la dificultad del ajuste del isocinetismo en mediciones industriales, presentamos a continuación la monitorización (Figura 3) de las velocidades en boquilla del tren de muestreo y en chimenea para un mismo lapso en un equipo con control y registro automáticos:

En este aspecto se detecta una oportunidad de diseño de automatismos que concilien la velocidad variable de los gases con el rango de velocidades admisibles por el impactor mediante pilotaje con control 'in situ'.

4.2 CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LAS EMISIONES

4.2.1 Concentraciones

Para transmitir una idea de la dispersión que se obtiene en este tipo de mediciones, en primer lugar se presenta un resumen (Tabla III) del tipo de datos obtenidos y un ejemplo completo en una de las fases de uno de los hornos muestreados. El horno rotativo tiene fase de fusión (paso de sólido a líquido de la carga) y fase de sobrecalentamiento (alcance de la temperatura de vaciado).

La medición denominada 'calibración' fue ejecutada para determinar el punto de la chimenea más representativo para su uso las posteriores mediciones. El cuadro mostrado da una idea de la dispersión existente en un mismo equipo en

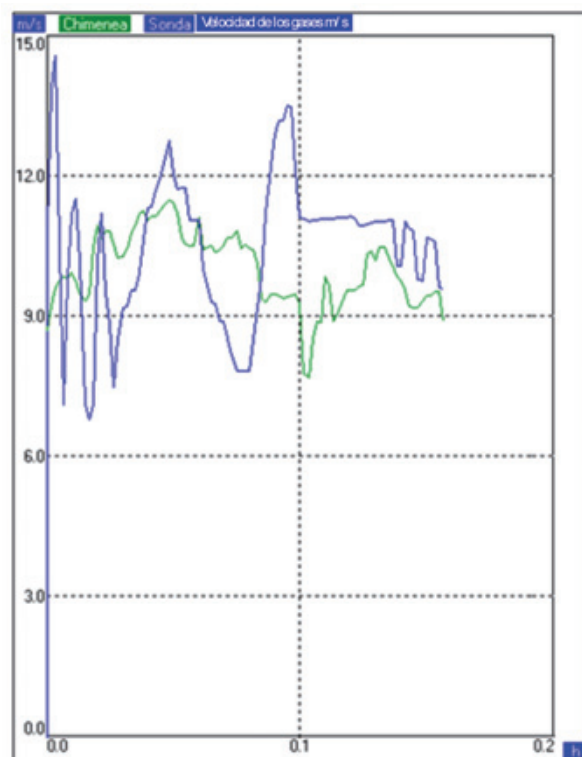


Figura 3: Variaciones de isocinetismo en un muestreo

Mediciones con <i>Filtro Total</i>									
Condiciones de muestreo <i>Fase Fusión</i> (Calibración)									
Tipo de Sonda	Isocinet (%)	Tiempo muestreo (s)	Producción muestreada (t)	Diámetros (mm)		mg recogidos	Volumen muestreado (Nm³ _{BS})	Caudal chimenea (Nm³ _{BS} /h)	FC mg/ Nm³
				Boquilla	Chimenea				
Vcal	132	900	20,00	6,90	1.000	305,80	0,2189	13.974	1.397,0
Htal	112	900		6,81		378,80	0,1734	13.373	2.184,5
Htal	103	900		6,81		277,60	0,1592	13.387	1.743,7
Htal	113	1.200		6,81		720,40	0,2275	12.993	3.166,6
MEDIA									2.122,9

Tabla III: Horno rotativo de gran tamaño (20t). Ejemplo del conjunto de mediciones en una fase del proceso

condiciones que industrialmente se considerarían repetitivas (en este caso con control de isocinetismo).
El resto de los valores medios, ponderados al tiempo de muestreo, del resto de mediciones sobre este horno se resumen a continuación con la anterior:

cuyo resultado no se desvía demasiado (16%) de la única medición que se pudo hacer casi a ciclo completo, pues se hubo de truncar instantes antes del final por colmatación de los filtros de los equipos, lo que lógicamente hubiera reducido esa diferencia.

Horno rotativo de gran tamaño (20t)					
Equipo de muestreo	Fase muestreada	Nº de muestreos	Valor medio (FC) ^(*)	Valor medio FC por fases	Valor medio FC total
Filtro total	Fusión (calibración)	4	2.122,9	2.104,8	1.888,2
Impactor	Fusión	2	2.086,6		
Filtro total	Sobrecalentamiento	1	1.146,2	1.671,6	
Impactor	Sobrecalentamiento	2	2.196,9		
Filtro total	Ciclo completo	1	1.622,2	1.622,2	1.622,2

Tabla IV: Conjunto de mediciones para el horno rotativo de 20t. Tratamiento de datos (todos los valores en mg/Nm³)
(*) Valores de FC de las mediciones según tiempos estándar de proceso

En las columnas de la derecha, la dispersión obtenida tratada individualmente por fases de proceso fusor y su media. Posteriormente la media de ambas medias de fase

Para el resto de hornos, a continuación se muestran los valores de las mediciones planificadas y adicionales:
Es importante en esta Tabla V hacer notar el efecto mani-

Tipo de horno	FC ^(*) (mg/Nm³)	
	Mediciones antes de filtro	Mediciones después de filtro
(P) H. rotativo 2,5 t	285	(**)4.045 (***)0,23
(P) H. rotativo 3,0 t	305	
(NP) H. rotativo 12 t		
(NP) H. rotativos (2x24t+1x12t)		
(P) Cubilote v. c. 25 t/h	8.360	(****)0,55
(P) H. inducción 8 t/h	1.100	
(NP) H. arco (2,5t+5t)		

Tabla V: Conjunto de equipos fusores estudiados: planificados (p), todos antes de filtro y no planificados (np), antes y después de filtro. Comparativa de valores obtenidos usando el FC sin estandarizar

4.2.2 Distribuciones de tamaño
En el gráfico siguiente (Figura 4) se presentan las masas agrupadas y separadas por las diferen-

tes fracciones (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ y fracción ultra fina). Coloreadas de forma diferente permite apreciar tendencias por cada uno de los hornos de las mediciones planificadas a partir de los valores medios de las mediciones de cada uno.

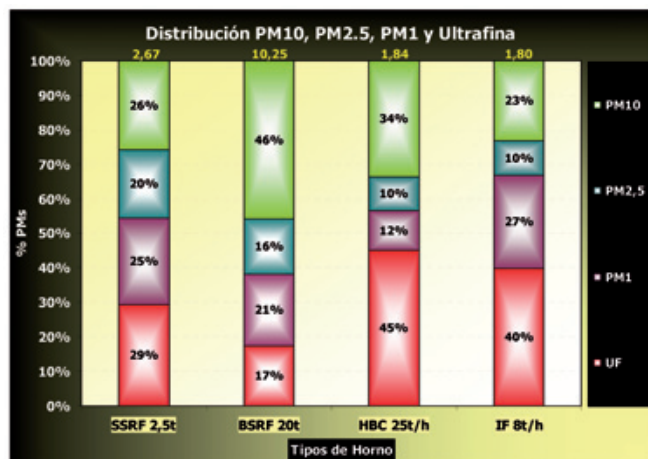


Figura 4: Reparto de las tallas de las partículas en los equipos estudiados (en amarillo tamaños medios expresados como MMDs, diámetros medianos másicos). Leyenda: SSRF y BSRF (H. rotativo), HBC (cubilote) e IF (horno de inducción)

4.2.3 Morfología

Toda esta parte del estudio se lleva a cabo usando un SEM equipado con sonda EDS.

Se hace énfasis en este apartado en lo visto para hornos rotativos y en de inducción eléctrica, ya que como se verá el cubilote se mostró como una especie de intermedio de ambos debido al tipo de carga metálica.

4.2.3.1 Relación de la morfología con respecto al proceso de fusión

CASO DE LOS HORNOS ROTATIVOS

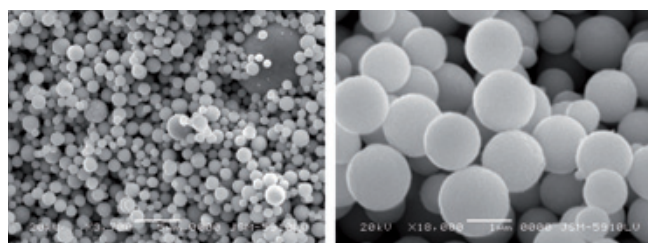


Figura 5: Horno rotativo de 3t medido con el Impactor Dekati etapa PM₁ (fina)

A la vista de las imágenes surgen estos dos comentarios: se constatan diferencias morfológicas en las partículas (tamaño medio, aspecto externo) incluso dentro de un tipo de hornos según tamaños del equipo muestreado. La causa de la diferencia de diámetros estaría en las diferentes cinéticas de conversión gas a sólido [Elddabagh et al, Zimmer & Biswas, 2000]. Los equipos con fases diferenciadas dentro del ciclo

(por ejemplo, fusión y sobrecalentamiento en rotativos) muestran ciertas diferencias en las partículas generadas en una u otra fase (12,8 vs. 7,7 μ m respectivamente).

Aspecto de las partículas ‘lisas’ en general y con menor tendencia polidispersión en el rotativo pequeño (2,5t). En la se observa un tamaño muy cercano al esperable en la etapa mostrada.

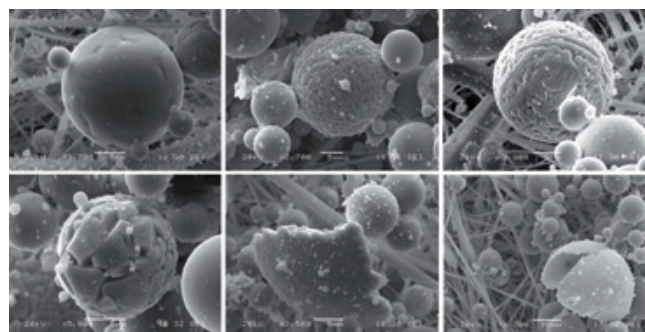


Figura 6: Horno rotativo de 20t. Etapa gruesa en la fase de sobrecalentamiento (Impactor Andersen etapa 0)

Los mayores tiempos de residencia de los gases y de las partículas que portan en los hornos de gran tamaño se corresponden con las diferencias de cinética observadas en la fracción gruesa en la etapa de sobrecalentamiento. Por ello, los óxidos de hierro, composición mayoritaria de estas partículas, ven favorecido su crecimiento (Figura 6) por el mayor recorrido (tiempo de residencia) que tienen a alta temperatura, así como la posibilidad de actuación de mecanismos heterogéneos de crecimiento (coalescencia, aglomeración, etc.), aunque sean originadas por las mismas materias primas y mismas temperaturas de proceso en todos los hornos de un tipo dado, rotativo en este caso.

También se observan partículas huecas y ‘aparente’ polidispersión. Las partículas ‘aparentemente gruesas’ estimamos que son huecas en su mayoría tras lo visto en el SEM, por lo que respetarían la condición de diámetro aerodinámico, determinado por masa y velocidad. De no haber visto las huecas rotas, habría sido difícil de explicar. Esto concuerda con lo expresado en el párrafo anterior.

CASO DE LOS HORNOS DE INDUCCIÓN

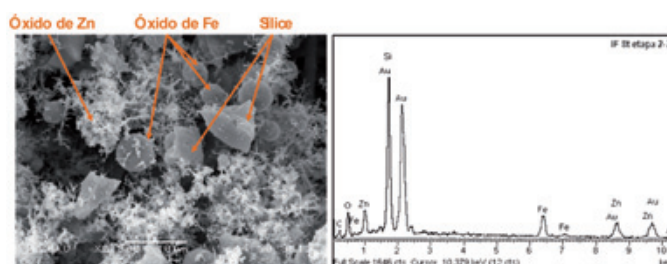


Figura 7: Horno de inducción. Etapa 2 Andersen (gruesa). Detalle de las diferentes partículas encontradas y su espectro al SEM/EDS

En esta instalación sí tiene influencia la carga por caer sobre pie de baño. Las partículas son diferentes por provenir de diferentes materias primas y haber otros mecanismos de formación en juego. Se mantienen algunas como las anteriores, pero en proporciones casi anecdóticas (Figura 7 izda.). Aquí lo predominante son las partículas de óxido de zinc.

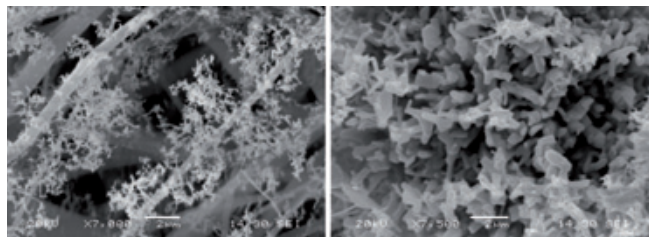


Figura 8: Detalle de partículas de óxido de Zn. Andersen. Izquierda: Etapa 7 (filtro final) y derecha: Etapa 0 (gruesas)

Hablar con esta morfología de diámetro aerodinámico es poco visual pero sigue siendo el rector de la clasificación de las partículas, incluso con la evidente tendencia de aglomeración mecánica derivada de su intrincada morfología. Así partículas generadas al principio de ciclo a más bajas temperaturas serían pequeñas y viceversa. La diferencia es notable (Figura 8). Estos óxidos de zinc se forman por el uso del paquete de automoción, retales compactados de chapa de embutición profunda galvanizada para carrocerías.

4.2.3.2 Formas vs. Materias primas

HORNOS ROTATIVOS

Diámetro aerodinámico y diámetro geométrico

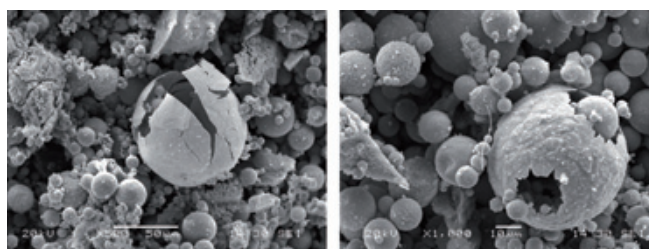


Figura 9: Fase fusión H. rotativo. Detalle de partículas huecas rotas. Andersen (Etapa 1, gruesas)

Se aprecian muy nítidamente dos tipos de partículas, más o menos huecas y más o menos macizas. No parecen las materias primas la causa de ello sino los tiempos de residencia largos, que permiten a los gases interiores llegar al extremo hinchamiento (incluso explosión) de las mismas. Se justificaría por su aparición en tamaños de hornos grandes para un mismo tipo.

CUBILOTES

En este equipo el hecho de trabajar con parte de la carga también con paquete de automoción se pueden apreciar simultáneamente morfologías como las de los hornos anteriores, esferas de óxido de hierro y formaciones de óxido de zinc de aspecto dendrítico. Ver Figura 10.

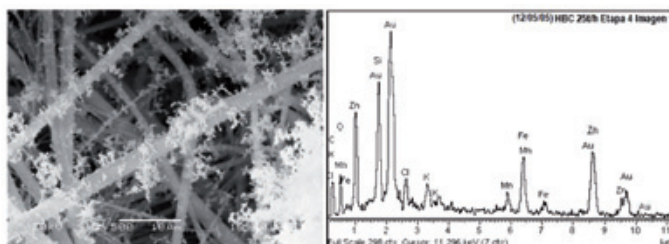


Figura 10: Cubilote. Etapa 4 Andersen (intermedia). Detalle de las partículas finas aglomeradas y espectro del SEM/EDS

En situaciones cercanas o de colmatación de las etapas, el riesgo de que la aglomeración entre partículas haga que se lleguen a comportar como filtros, progresivamente más cerrados a lo largo del muestreo, puede condensarlas, aglomerarlas y entrelazarlas aleatoria pero intensamente, lo que falsearía el rendimiento de dichas etapas y el diámetro aerodinámico real de cada una de ellas, difícil de entender ya con estas morfologías.

HORNOS DE INDUCCIÓN

Agrupaciones de partículas (materiales con zinc)

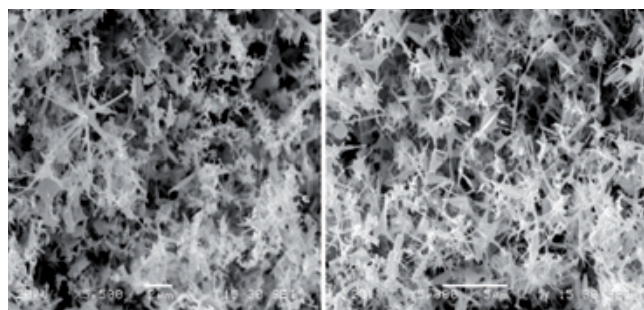


Figura 11: Horno inducción. Etapa 3 Andersen (gruesa-intermedia). Acículas y asteroides de óxido de Zn muy polidispersos

La carga formada mayoritariamente por paquete zincado, hace que no se detecte apenas óxido de hierro ya que al trabajar *tap-to-tap* (pie de baño) no hay apenas posibilidad de emitir partículas de óxido de hierro salvo en el instante de la carga, no así las de óxido de zinc por la rápida vaporización de este metal. Al igual que decíamos para el cubilote, las formaciones que se pueden apreciar son morfológicamente muy diversas y multiplicarían el efecto barrera, una especie de autofiltro colmatante en sí mismo.

4.3 RESOLUCIÓN TEMPORAL

Hasta hace algún tiempo el perfil de emisiones que se muestra a continuación se hubiera construido clásicamente mediante la unión de diferentes tramos discretos, medidos independientemente. Actualmente los equipos han evolucionado y hoy en día es posible el control en directo e 'in situ'.

La Figura 12 muestra un estudio clásico hecho sobre el horno rotativo de 20t, dentro de las mediciones y muestreos planificados. Para ello se utilizó una medición de las fases más comprensibles para el usuario, las que conforman el proceso, y se usó el factor mejor desde el punto de vista comparativo, FEH o Factor específico horario.

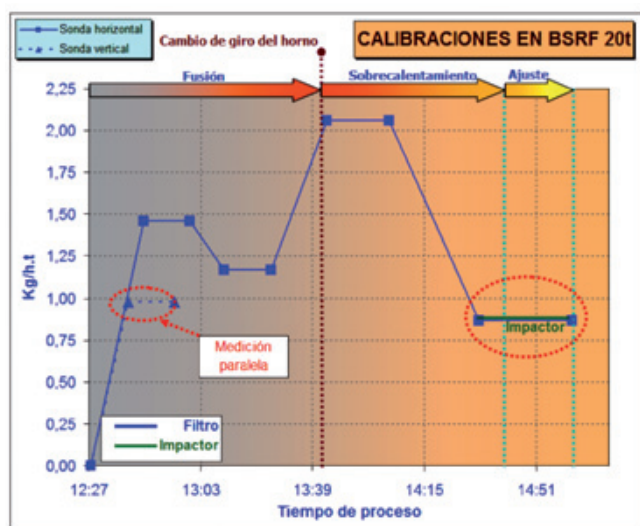


Figura 12: Aproximación al perfil de emisiones de un H. rotativo mediante la superposición de mediciones parciales en las partes claves del proceso

Se observa la fuerte dispersión que se da en este tipo de mediciones industriales y por otro lado ratifica y se corresponde bien con trabajos anteriores [Carnicer 2001].

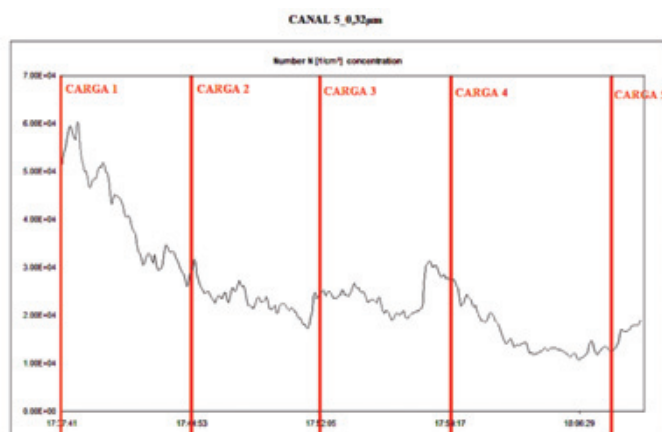


Figura 13: Concentración en número de partículas en el canal nº 5 (ELPI) en las mediciones a un cubilote

La dificultad en los equipos actuales especializados como el ELPI reside en la necesidad de trabajar con tasas bajas de emisión, por tanto, sujeto a fuertes diluciones en casos industriales como éstos. Para ello, el cubilote, si bien es el horno con la tasa de emisión más alta en el punto de medición (recordemos que por razones técnicas se situó antes de filtro y, por tanto, de emisión al exterior), también resultó el de ciclo productivo más corto, lo que en cierto modo compensó el riesgo de colmatación de los delicados equipos utilizados. Así se pudieron observar perfiles como el que se presenta en la Figura 13 y en la Figura 14.

En abscisas la escala de tiempos y en ordenadas el número de partículas recogido. Como decíamos, se encuentran fuertemente afectados por la carga de partículas emitida al medir las emisiones antes de filtro. Medidas después de filtro, son más útiles pero la resolución obtenida, aunque dependerá del perfil emisor, va a estar muy influida por el tipo y eficacia del filtro.

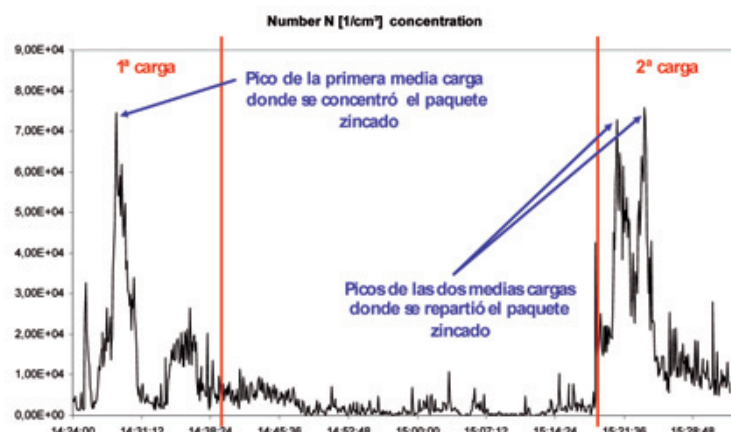


Figura 14: Ídem del canal 6 (ELPI) para un horno de inducción

En ambos ejemplos se observa con nitidez lo que ocurre en cada momento (picos) de las cargas al horno y en la fusión de éstas, incluso se puede percibir con nitidez la forma en la que se introdujo el material metálico en el horno, en particular en el caso del horno de inducción.

Este tipo de herramientas, en tanto se desarrollan robustos para medir en ambientes con concentraciones reales, superiores por ahora a las de su diseño, si nos van a permitir conocer los puntos críticos a cuantificar eventualmente en el modo discreto tradicional de medición.

4.4 FACTORES DE EMISIÓN

Para todos los equipos se calcularon los factores de emisión descritos anteriormente y objetivados a tiempos estándar de proceso. Se presentan en el cuadro siguiente (Tabla VI), donde se encuentran los valores finales para los hornos muestreados en el trabajo de investigación, donde se pueden ver y comparar entre sí. Nuevamente recordaremos aquí que en nuestra propuesta consideramos que el factor más útil de comparación ha resultado ser el factor específico

horario (FEH), no obstante se muestran todos ellos para que el lector valore el que mejor información le provea desde cualquiera que sea el punto de vista que se considere. Los

reales en el punto de medida considerado y en cómputo anual, es decir, se iban a comparar las mediciones de unos ciclos de 6 a 10 minutos de duración con lo recogido en un

Equipos	Resumen datos												Condiciones de medición
	FH (Kg/h)			FE (Kg/t)			FEH (Kg/h.t)			FC (mg/Nm3)			
	Max	Std	Min	Max	Std	Min	Max	Std	Min	Max	Std	Min	
SSRF 2,5t	-	2,86	-	-	1,74	-	-	1,30	-	-	332,44	-	no había filtro (*)
	3,06	2,64	2,16	1,36	1,17	0,96	1,02	0,88	0,72	292,58	251,75	203,52	delante del filtro
SSRF 3t	3,38	2,21	1,24	1,53	1,05	0,64	0,97	0,72	0,48	377,22	271,61	175,22	no hay filtro
MSRF 12t	-	35,20	-	-	4,89	-	-	2,93	-	-	4.045,77	-	delante del filtro
BSRF 20t	41,14	25,69	12,69	5,14	3,21	1,59	2,06	1,28	0,63	3.211,11	1.973,85	962,01	no hay filtro
B8MSRF 12t + 2 x 24t	-	0,00689	-	-	0,00029	-	-	0,00011	-	-	0,229	-	después del filtro
HBC 25t/h	148,38	136,10	123,75	7,24	6,64	6,04	7,24	6,64	6,04	9.176,80	8.330,70	7.443,07	delante del filtro
IF 8t/h	43,66	26,17	16,31	5,46	3,27	2,04	5,46	3,27	2,04	1.669,80	1.095,92	686,11	delante del filtro
EAF 2,5t + 5t	-	0,04746	-	-	0,00237	-	-	0,00079	-	-	0,548	-	delante del filtro

(*) Antes de que instalara el filtro

(*) Antes de que instalara el filtro

Tabla VI: Cuadro general de todos los factores de emisión obtenidos

Equipos	Resumen datos												Condiciones de medición
	FH (Kg/h)			FE (Kg/t)			FEH (Kg/h.t)			FC (mg/Nm3)			
	Max	Std	Min	Max	Std	Min	Max	Std	Min	Max	Std	Min	
HBC 25t/h	148,38	136,10	123,75	7,24	6,64	6,04	7,24	6,64	6,04	9.176,80	8.330,70	7.443,07	delante de filtro

Tabla VII: Cuadro general de todos los factores de emisión obtenidos para el HBC

Datos productivos		Factores de emisión	
		Totales	Sin lodos
Factores de emisión en cómputo anual	Kg _{part} /t _{carga}	19,13	7,88
	Kg _{part} /t _{caldo}	20,13	8,29
	Kg _{part} /t _{pieza}	26,84	11,05

Tabla VIII.- Cuadro anual de emisiones para el HBC (Cubilote de v.c.)

valores estándar (std) están referidos al tiempo estándar de proceso.

Se puede comprobar que con los cálculos estandarizados no se obtienen las medias de los cuadros del principio (Tabla III y Tabla V). Los cálculos obtenidos en función de los caudales variables, ponderados a su frecuencia, y de los tiempos estándar de proceso devuelven valores más ajustados, más representativos y en nuestra opinión, más representativos de la realidad.

Como demostrativo de la más que aceptable fiabilidad de estos procesos de medición en tan complejas circunstancias, así como de los resultados obtenidos, se llevó a cabo un último cálculo que contrastara la realidad de las mediciones en los equipos estudiados con un evento real representativo. Únicamente fue posible realizar tal cálculo en uno solo de los hornos del estudio que disponía de datos de emisiones

año completo de trabajo, íbamos a comparar lo captado por boquillas de 6 a 8 mm de diámetro con lo que circulaba en un conducto situado entre la primera eliminación de gruesos (duchas que generan los lodos) y el filtro inmediatamente anterior a chimenea, con un diámetro de 1.250 mm.

La aproximación de los resultados obtenidos es altamente satisfactoria en comparación con la realidad (Tabla VII y Tabla VIII), máxime habiéndose realizado en un contexto estrictamente industrial, donde las mediciones de un número reducido de ciclos comparadas con un cómputo anual, dan un rango de 6,04÷7,24 Kg/t, que es de igual magnitud y muy cercano cuantitativamente al real, 7,88 Kg/t, obtenido con los datos de la empresa.

5. CONCLUSIONES

5.1 SOBRE LOS FACTORES DE EMISIÓN PROPUESTOS

- Utilizar como tasa de emisiones el Factor de Concentración (mg/Nm³) que sale del cálculo directo de la medición, si no se relaciona con los tiempos estándar de proceso imposibilita comparaciones coherentes entre instalaciones y la traslación directa de medidas exitosas entre ellas (son los que aún se vienen usando).

- Factor horario (FH; Kg/h). Indicado en procesos largos y de cierta estabilidad de emisión. Resulta muy útil porque sitúa rápidamente la emisión total al referirse a periodos de tiempo concretos y coloca a la instalación en su nivel emisor en términos absolutos.
- Factor específico o por unidad producida, (FE; Kg/t_{carga}). Apropiado para los gestores de las fundiciones ya que se relaciona con la producción y puede usarse en una estimación de la incidencia real (p.e. costos o decisión de inversión en medidas de control en el medio plazo). También sitúa rápidamente el rango emisor en términos absolutos.
- Factor específico horario (FEH Kg/h.t_{carga}). Además de situar el horno en su rango emisor, es el que proporciona la mayor posibilidad de comparación entre instalaciones y procesos (equipos) diferentes.

5.2 SOBRE LA INFLUENCIA DE LAS INSTALACIONES ESTUDIADAS

- Tamaños de las partículas. Es importante la tendencia general observada en las partículas finas bien detectada en los impactores y que puede ayudar a futuro en diseños de filtros más eficaces o específicos. Por equipos:
 - Es de resaltar que, salvo en los hornos rotativos de gran tamaño, el diámetro mediano másico se sitúa en el entorno de 2µm (Figura 4).
 - En estos mismos hornos, en la fase de fusión (mayores potencias energéticas utilizadas) se recogen los mayores diámetros.
 - En fusión de hierro, recogiendo los valores de todas las instalaciones en conjunto, las proporciones de las fracciones finas ($\leq 2.5\mu\text{m}$) están en un rango entre 54% y 77% del total emitido.
- Composición química. Tras los estudios de las muestras en el SEM equipado con sonda EDS, se pudo observar que:
 - El tipo y clase de materias primas utilizado repercute en las composiciones químicas de las partículas emitidas.
 - Las materias primas a su vez están condicionadas por los procesos y éstos por los productos a fabricar, en consecuencia la composición química de las partículas depende del producto fabricado así como de la instalación productiva.
 - Al contrario de lo que se supuso al inicio, el estudio de composición química hecho sobre las partículas más finas (filtros finales de impactor), en ninguno de los casos estudiados ha diferido demasiado del correspondiente a todas las etapas de cada caso tomadas en su análisis conjunto.
 - Estos datos amplían la base de conocimiento y aunque no se trata de las emisiones finales al exterior sino de las brutas de proceso, ayudan a orientarse 'aguas arriba' (diseño) en relación a las mejores

técnicas disponibles (BATs) para reducir el problema de emisiones de partículas 'aguas abajo' (exterior).

• Morfologías:

- En el caso de los hornos rotativos, como consecuencia del tiempo de residencia del flujo emisor (gases) según cada tamaño (longitud) de horno, se han encontrado diferencias morfológicas. Mayores, cuanto mayor es la longitud.
- Las formaciones dendríticas dependen directamente de que las materias primas contengan zinc formando intrincadas agrupaciones de óxido de este metal y se asocian a dos tipos de hornos, cubilote y horno de inducción, porque son los únicos capaces de consumir este tipo de materias primas (paquete de chapa de automoción) que lo contienen en la forma en que se suministran (hay clara relación proceso/instalación).

• Influencia de la morfología en el diámetro aerodinámico

- Caso del horno de inducción:
 - Resulta difícil mantener los términos de mono o polidispersión cuando se emiten partículas de óxido de zinc. Sería motivo de otro estudio específico el comportamiento agrupado de las mismas y las consecuencias que ello produce.
 - El estudio de emisiones que contengan formaciones dendríticas, por su tendencia a ocluir los pasos del flujo de gases y nuevas partículas, dependiendo de la intensidad de la emisión, podrían enmascarar otros eventuales compuestos específicos quizá relevantes.
- Casos de horno de inducción y cubilote. Aunque en la realidad es evidente la polidispersión de las tallas de las partículas, podría decirse que quizá no sería tal si se observaran por separado los óxidos de Fe (esferoides) y los de Zn (acículas o dendritas agrupadas), pero esto aún no es posible y como polidispersión ha de considerarse.
- Para todos los equipos. El diámetro aerodinámico, verdadero gestor de esta 'clasificación dinámica' de partículas (en los impactores), requiere también de un estudio específico más profundo, tanto más cuanto más irregulares morfológicamente sean éstas.

5.3 SOBRE EL CONJUNTO DEL TRABAJO

- Además del conocimiento adquirido a través de todos los resultados antes citados, desde un punto de vista del quehacer diario, hemos de resaltar la buena correlación encontrada entre las mediciones y una realidad en cómputo anual surgida al azar, lo que denota que se trata de técnicas muy precisas y representativas si son utilizadas respetando al máximo las condiciones de diseño de los equipos de medición, incluso cuando se han realizado en ambiente y proceso industriales.

- No cabe hablar de valores absolutos obtenidos en los equipos medidos por su condición de emisiones brutas, que mayoritariamente no son ya afortunadamente, las que se emiten. Esos valores, como se ha explicado tienen otro destino.

6. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a TECNALIA personalizándolo en el Director de la entonces Unidad de Fundición de Inasmet-TECNALIA, el Dr. I.I. Pedro Carnicer, por la ayuda que en forma de medios materiales y datos aportados permitieron que realizara este trabajo de investigación para lo que posteriormente fue mi Tesis Doctoral. Igualmente a la Profesora Doctora Dña. Cristina Gutiérrez-Cañas (ETSI-Bilbao), quien además de orientadora y Directora de dicha Tesis, fue incondicional apoyo y continuo aliento y nuevamente ha aceptado colaborar conmigo en este artículo.

A las fundiciones que me permitieron realizar la experimentación necesaria y en particular a Asier Cáceres, Pedro Gacetabeitia, Raúl Lacalle y Mikel Mancisidor, que me proporcionaron en ellas todo tipo de facilidades. Sin ellos tampoco habría sido posible.

Por último, y no menos importante, por un lado a la gente entonces en AiRg, la hoy en día Profesora Dña. Estibaliz García (ETSI-Bilbao) y la Ingeniero Saioa Astarloa, quienes pusieron su máxima implicación en todo momento junto a mis compañeros de trabajo, el Dr. José Carlos García y su imprescindible trabajo al SEM y el Ingeniero Tec. José Luis Aldana, experto veterano en este tipo de mediciones.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brockmann JE. "Sampling and transport of aerosols", *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, 2001
- [2] Carnicer P. "Emisiones de un Horno Rotativo de oxigás para la fundición férrea. Diagnóstico, medidas correctoras" (*Tesis Doctoral*), ETSI-Bilbao (UPV), 2001
- [3] COMEAP. "Health effects of non-biological particles". *Committee on the Medical Effects of Air Pollutants, Department of Health*, 1995
- [4] Eldabbagh F, Ramesh A, Hawari J, et al. "Particle-metals interaction during combustion of pulp and paper biomass in a fluidized bed combustor". *Combustion Flame*, Vol. 142-3, p.249-257, 2005
<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.03.013>
- [5] EU. "Air Quality Strategy Vol 2". *DEFRA*. 2007
- [6] EU. "EU Council Directive 96/61/EC on Integrated Pollution Prevention Control, 1996, L257". *Official Journal of European Union*, 1996
- [7] EU. "Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry". *IPPC Bureau, European Commission Directorate General* (<http://eippcb.jrc.es>), 2004
- [8] García E, Larrión M et al. "Trace metals accumulation in fine fractions of industrial emissions: its application as specific fingerprint", *European Aerosol Conference*, 2004
- [9] Gutiérrez-Cañas C, Larrión M et al. "Size segregation of heavy metals in clinker dust aerosols", *International Aerosol Conference*, 2002
- [10] Harrison RM, Jones M, Collins G. "Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere". *Atmospheric Environment*, Vol. 33, p.309-321, 1999.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00164-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00164-2)
[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00353-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00353-7)
- [11] Meléndez A & Uribe L. "Dioxinas en cubilotes, hornos rotativos y de arco eléctrico. Métodos de fusión libres de emisión para fundiciones". *DYNA*. Vol. 4, p.337-346, 2009
- [12] Meléndez A, García E, Gutiérrez-Cañas C et al. "Fine and ultrafine emission dynamics from a ferrous foundry cupola furnace". *Journal of the Air & Waste Management Association*. Vol. 60-5, p.556-567, 2010
- [13] Meléndez A, García E, Gutiérrez-Cañas C et al. "Fine and Ultrafine Emission Dynamics from a Ferrous Foundry Cupola Furnace". *AAAS, Advanced Atmospheric Aerosol Symposium*, (AIDIC- Associazione Italiana Di Ingegneria Chimica), 2006
- [14] Meléndez A, Uribe L et al. "EU DIOFUR Project (final report): Dioxins in cupolas, rotary and electric arc furnaces – emissions free melting practices in foundries". *Cordis*, 2009.
<http://cordis.europa.eu/projects/index.cfm?fuseaction=app.details&TXT=diofur&FRM=1&STP=10&SIC=&PGA=&CCY=&PCY=&SRC=&LNG=es&REF=84912>
- [15] Meléndez A. "Emisiones particuladas en Fundición de Hierro. Estrategias de muestreo, caracterización, morfología y resolución temporal" (*Tesis Doctoral*), ETSI-Bilbao (UPV), 2009
- [16] National Pollutant Inventory Australia. *Annual report*, 1999
- [17] Oliver Chang MC et al. "Characterization of Fine Particulate Emissions from Casting Processes". *Aerosol Science & Technology*. Vol. 39-10, p.947-959, 2005
- [18] Pope CA III. "Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards". *Aerosol Science & Technology*. Vol. 32-1, p.4-14, 2000
- [19] U.S. 40 CFR Part 63: "National emission standards of hazardous air pollutants for iron and steel foundries (Final rule)". *Federal Register*, Vol.60-78. Rule and regulation: 21906-21940, 2004
- [20] UK AEAT. *Annual report*. 2004
- [21] VDI. "Staubmessugen in strömenden Gasen Gravimetrische bestimmung der Staubbelastung". *VDI 2066. VDI Handbuch Reinhaltung der Luft*, Band 4. p.1-16. 1975 - rev. 1999
- [22] Ylatalo SI, Hautanen J. "Electrostatic precipitator penetration functions for pulverized coal combustion". *Aerosol Science & Technology*. Vol. 29-1, p.17-30, 1998