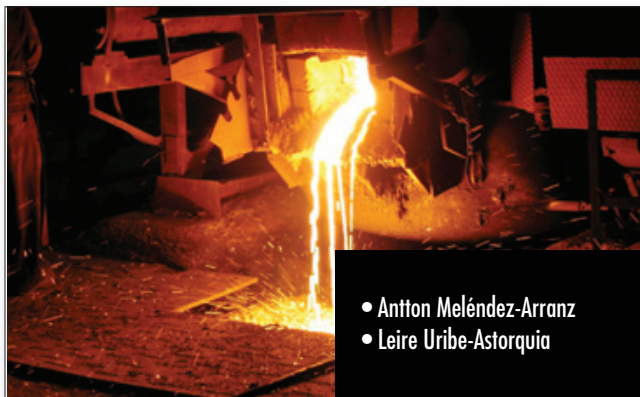


Dioxinas en Cubilotes, Hornos Rotativos y de Arco Eléctrico:

Métodos de Fusión Libres de Emisión para Fundiciones



Dioxins in Cupolas, Rotary and Electric Arc furnaces: Emission free melting practices in Foundries

• Antton Meléndez-Arranz
• Leire Uribe-Astorquia

Ingeniero Industrial Metalúrgico
Ingeniera Química

Inasmet-Tecnalia
Inasmet-Tecnalia

Recibido: 24/11/08 • Aceptado: 30/03/09

ABSTRACT

- The emission limit value of the Incineration Directive is being assumed more and more by other industrial sectors. Following this and despite the BREF document developed by the EIPPCB does not establish a limit as an obligation to fulfil, European foundries have decided to tackle this problem which is becoming a common problem for many of them. In the first place, it has been determined the current situation in terms of dioxin emission in cupolas, rotary and electric arc furnaces as more probable equipments producing dioxins in the melting process of steel or cast iron. The scope includes not only determining the current situation (up streams) but implementing feasible and suitable capture systems (down streams). All these solutions customized for every studied furnaces.
- **Key words:** Dioxin, furan, foundry, atmospheric emission, dioxin capture system.

RESUMEN

El límite de emisión de dioxinas de 0.1 ng I-TEQ/Nm³ de la Directiva de Incineradoras está siendo cada vez más asumido como límite a adoptar en otros procesos susceptibles de formar dioxinas. En este sentido y a pesar de que el documento BREF redactado por la EIPPCB no establece el límite como obligación, las fundiciones europeas han dado un paso importantísimo al decidir comparar sus equipos con este importante límite cada vez más asumido. En el proyecto DIOFUR que aquí se presenta se ha decidido abordar esta cuestión para afrontar un asunto en el que cada vez están más inmersas las fundiciones. En él se ha hecho un barrido de toda la información sobre la situación actual en cuanto a emisiones de dioxinas en todos aquellos hornos que según las IPPC podrían producirlas de modo que se ha focalizado en cubilotes, hornos rotativos y de arco eléctrico, por ser los tipos de horno más susceptibles de formar dioxinas según el citado documento. Para ello se ha estudiado la influencia de los parámetros de proceso así como la

necesidad de disponer sistemas de captura de dioxinas ‘aguas abajo’ allí donde las técnicas ‘aguas arriba’ en cada tipo de horno estudiado no sean suficientes para cumplir con el objetivo fijado.

Palabras clave: dioxina, furano, fundición, emisiones atmosféricas, dispositivos de captura de dioxinas.

1. EL PROYECTO DIOFUR

Inasmet-Tecnalia, desde su línea de trabajo de Medio Ambiente en Fundición ha reunido un Consorcio Europeo altamente representativo del sector de fundición, en torno a un proyecto que conjuga el conocimiento de la situación frente a este problema así como las medidas más apropiadas a tomar, con objeto de reducir las emisiones de dioxinas hasta los mínimos adoptados por la Directiva de Incineración como nivel límite de emisión en el área de fusión.

Por otro lado, su condición de asesores tecnológicos de la AFV-FEAF

(Asociación de Fundidores del País Vasco y Navarra, perteneciente a la Federación Española de Asociaciones de Fundidores) que engloba a más del 80% de las fundiciones españolas y que es miembro de pleno derecho del CAEF (órgano asociativo a escala europea de las asociaciones de fundidores y constituido por 20 asociaciones de los distintos países), les ha permitido ser partícipes desde los inicios en los documentos BREF relativos a la cuestión y acceder a la colaboración con esta organización y con sus miembros para asegurar el buen fin del proyecto y para establecer la representatividad y grado de vinculación del sector en el mismo. Se puede decir que el sector de fundición, tachado injustamente de poco dado a la proactividad y de 'sector maduro', demuestra que no es así, proponiendo y logrando de la Comisión Europea un proyecto (DIOFUR) en el que se adelanta en el tiempo y toma la iniciativa en este problema colocándose por delante de otros sectores que a día de hoy eran considerados más activos en el área medioambiental.



Integrantes del proyecto en la reunión de inicio del mismo. Fuente: INASMET

El proyecto finalmente lo conforman dieciséis entidades de seis países diferentes que engloban tres asociaciones sectoriales (la alemana, DGV, la polaca, OIG y la española AFV-FEAF), cuatro centros de investigación (tres centros especialistas en fundición como el CTIF francés, el PFRI polaco e Inasmet-Tecnalia por parte de España y el belga VITO, especializado en Medio Ambiente), seis fundiciones, dos por cada tipo de horno (SEA y FIDAY GESTION, francesas, con sendos cubilotes, las españolas INFIESTA y FUMBARRI con hornos rotativos y dos usuarias de horno eléctrico de arco como son la polaca POMET y la española GUIVISA), existe un fabricante italiano de equipamientos de fundición, SIDER-PROGETTI y dos empresas belgas especializadas en técnicas de eliminación de emisiones atmosféricas, TYPHOON y DESOTEC. Se da la reciente circunstancia de que el representante de la asociación alemana DGV ha sido nombrado Secretario General del

CAEF, por lo que el grado de información y la representatividad ante este órgano son máximos y directos. Inasmet-Tecnalia está por tanto liderando un proyecto que tiene un presupuesto de 2,8 millones de euros y una duración de 33 meses que concluyen en marzo de 2009.

La actividad multidisciplinar en el consorcio se garantiza mediante la participación de:

- Fundiciones férreas y de acero con distintos medios fusores.
- Fabricantes de equipos de protección medioambiental y de equipos destinados a fundición.
- Asociaciones de fundidores.
- Centros de I+D expertos en fundición y técnicas medioambientales.

El proyecto está estructurado en 5 bloques los cuales constituyen individualmente cada paquete de trabajo. De forma muy resumida, decir que dentro del proyecto DIOFUR se pretende alcanzar en dos etapas la reducción de las emisiones de dioxinas en los procesos de fusión por debajo del citado límite final establecido en 0.1 ng I-TEQ/Nm³.

En la **primera etapa** se han llevado a cabo las tareas básicas de toma de posición o referencias de partida:

- Búsqueda y recopilación de las normativas existentes sobre el particular en los países de la Unión. Así se ha intercambiado información relacionada sobre el particular entre las distintas PYMEs participantes. Además de recolectar toda la información relacionada con dioxinas y fundiciones se ha conseguido generar una base sólida de conocimiento y acordar un procedimiento para las posteriores mediciones que se pretenden llevar a cabo en los posteriores paquetes de trabajo, en condiciones coherentes y comparativas. Finalmente, los centros de desarrollo que llevan ya años trabajando e investigando en este tema, han transferido los conocimientos acumulados sobre las estrategias de tratamiento de dioxinas en fundiciones.
- Establecimiento del estado actual de las emisiones por cada tipo de horno. En esta línea, se ha seguido trabajando y avanzando en el proyecto de forma que varios de los centros tecnológicos participantes han realizado sus mediciones en los medios fusores que se le han asignado a cada uno de ellos como objeto de estudio.
- Optimización de los parámetros de proceso.

Debido a la necesidad de emitir por debajo del nivel establecido por el documento BREF-IPPC y la Directiva relativa a la Incineración, 0.1 ng I-TEQ/Nm³, en una **segunda etapa** se han comenzado a ensayar en aquellos equipos que no lo consigan desde el control de su proceso,

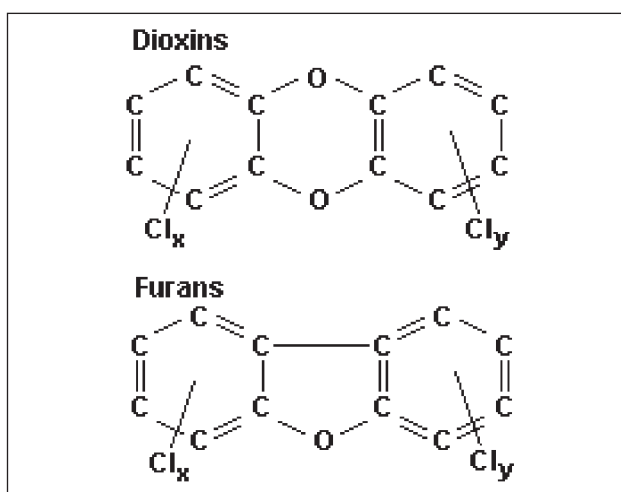
El término dioxinas hace referencia a una familia de contaminantes

las denominadas medidas secundarias o nuevas técnicas eficientes de captura de dioxinas (técnicas end-of-pipe de final de proceso), orientadas a pequeñas plantas y, por tanto, económicamente viables.

Finalmente, para hacer llegar estos resultados y sus aplicaciones prácticas a los fundidores, fin último y primordial del proyecto, se editará una guía sobre los óptimos métodos de trabajo a seguir en las fundiciones para minimizar al máximo las emisiones de este tipo de compuestos y tanto estas soluciones como el inventario obtenido incorporarlos como BATs (Best Available Technologies) a las bases de datos de los BREF en la Directiva IPPC. Una gran parte de las fundiciones europeas son PYMEs (aproximadamente el 80%) lo que significa que el número de fundiciones afectadas por este problema está, como decíamos antes, entre 600 y 800.

2. DIOXINAS. CARÁCTER QUÍMICO, CLASIFICACIÓN Y EFECTOS ADVERSOS

El término dioxinas hace referencia a una familia de contaminantes. El grupo lo componen las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD o dioxinas) y los dibenzo-p-furanos policlorados (PCDF o furanos), sumando un total de 210 congénere. Existen diferencias entre los efectos de cada congénere en la salud humana; algunos tienen un efecto tóxico relevante (entre ellos algunos han sido clasificados como cancerígenos) incluso en dosis pequeñas mientras que otros no producen efecto alguno.



Estructura molecular básica de dioxinas y furanos. Fuente: EPA

Operaciones de desescoriado en horno de arco.
Fuente: INASMET



Estos compuestos pertenecen al grupo de los compuestos orgánicos persistentes que permanecen inalterados en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo. Además, pueden acumularse en el tejido graso de animales y permanecer inalterados por tiempos prolongados e incorporarse a la cadena trófica.

Las fuentes más conocidas de este tipo de compuestos son las incineradoras, plantas de cemento, o en general procesos de combustión que emplean combustibles fósiles e, incluso, los incendios forestales.

Los congénere más tóxicos se encuentran entre los grupos que tienen entre cuatro y ocho átomos de cloro sustituidos, lo que no significa que la condición individual de tener de 4 a 8 átomos de cloro es suficiente para que un congénere sea tóxico.

Las emisiones de dioxinas y furanos se pueden expresar de dos formas:

- Como concentración total de compuestos del grupo de dioxinas furanos, ng/Nm³.
- Como concentración I-TEQ (equivalente de toxicidad), ng I-TEQ/Nm³.

La razón por la cual las concentraciones se expresen como suma de todos los congénere es que están presentes en muy bajos niveles.

El valor I-TEQ (índice de toxicidad equivalente) de la emisión de dioxinas y furanos se calcula ponderando la concentración según la toxicidad del compuesto en referencia al congénere 2,3,7,8-tetracloro dibenzo-p-dioxina (TCDD) el que se considera más tóxico según la escala internacional y al que se le asigna un factor de toxicidad de 1.0. Otros 16 congénere tienen un factor de toxicidad asociado con valores comprendidos entre 0.001 y

0.5. La concentración individual determinada de cada uno de estos congéneres se multiplica por su respectivo factor de toxicidad con lo que el sumatorio de esos valores es la concentración total de dioxinas con toxicidad equivalente al 2, 3, 7, 8 TCDD y es el que se expresa en ng I-TEQ/Nm³.

El valor I-TEQ es el que normalmente se emplea en legislación y regulaciones ya que es el ratio asociado directamente a los efectos adversos de este grupo de compuestos orgánicos persistentes.

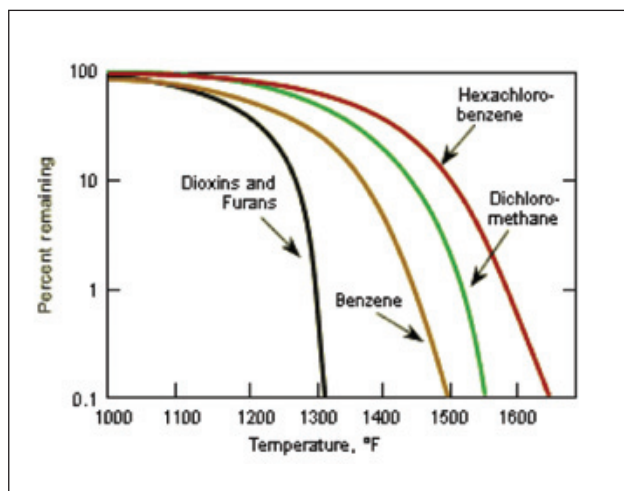
2.1. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LAS DIOXINAS

Se forman en procesos de combustión en los cuales están presentes compuestos clorados y carbono orgánico (p.e. hidrocarburos). Este tipo de compuestos es muy común en las incineradoras.

Sin embargo el mecanismo de formación de las dioxinas no ha sido completamente definido aunque las teorías más fiables aseguran la existencia de tres mecanismos de formación. Todas ellas dependen de la disponibilidad de compuestos clorados en el combustible, residuos o carga que empleada en el proceso junto con unas condiciones de temperatura adecuadas. Uno de los mecanismos comprende la formación de dioxinas y furanos mediante reacciones que se dan en la superficie de las partículas de polvo de la corriente de gases.

Se ha detectado un aumento de las concentraciones de dioxinas y furanos en el intervalo de temperatura comprendido entre 250 y 450 °C, con un determinado tiempo de permanencia. Sin embargo a temperaturas superiores a 450 °C los compuestos se oxidan.

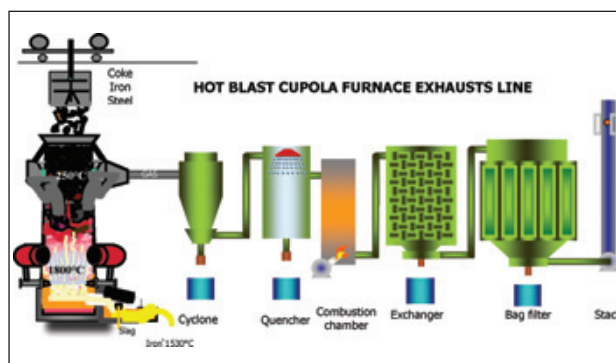
Así dioxinas y furanos se forman y a la vez se destruyen en las cámaras de combustión porque se supera el rango de temperaturas. Sin embargo los compuestos clorados debido a su volatilidad se arrastran junto con los otros gases de combustión a lo largo del proceso en donde es muy probable alcanzar temperaturas situadas dentro del rango



Temperatura de destrucción de dioxinas y furanos. Fuente: EPA modules

donde las dioxinas son susceptibles de formarse. Es decir, a pesar de que tras su formación en la combustión se destruyan por las altas temperaturas alcanzadas en la cámara, se *'reformen'* en los puntos del proceso en los que se alcancen temperaturas entre 250 y 450 °C durante el tiempo necesario, como pueden ser intercambiadores de calor o equipos de combustión. Este fenómeno de formación al alcanzar ese rango se conoce como *'de-novo synthesis'*.

La oxidación total de estos compuestos se da a menores temperaturas que otros compuestos también parcialmente oxidados, como se puede observar en la figura adjunta. Estas temperaturas se alcanzan habitualmente en las zonas de combustión de incineradoras y hornos que emplean combustibles fósiles.



Línea de gases típica en una fundición con cubilote de viento caliente (HBC). Fuente: DIOFUR

Normalmente, se puede disminuir a niveles bajos la presencia de dioxinas asegurando un enfriamiento suficiente y con un tiempo de residencia de los gases menor al de la formación de dioxinas. Así, los gases que llegan a los dispositivos de control de emisiones (ciclones, filtros de mangas...) llegan ya suficientemente fríos con lo que a pesar de que el tiempo de permanencia fuera suficiente para dar lugar a dioxinas no se formarían por estar en condiciones de temperatura por debajo del rango. Aún así, la mejor forma de controlar las emisiones de dioxinas y furanos es reduciendo o eliminando la presencia de compuestos clorados en combustibles o materias primas del proceso.

En el caso concreto de las fundiciones férreas son susceptibles de formarse durante los procesos de fusión, siempre que se den ciertas condiciones, que a grandes rasgos, serían las siguientes:

- Presencia de iones cloruro (chatarras contaminadas de aceites, grasas, pinturas, plásticos, etc) o del uso de carbón, coque u otros combustibles líquidos o gaseosos de origen orgánico.
- Presencia de carbono orgánico que se puede encontrar en los mismos productos.

La oxidación total de estos compuestos se da a menores temperaturas que otros compuestos

- Tiempo suficiente de residencia del gas en el rango de temperatura comprendido entre 250 y 450°C.
- Presencia de ciertos catalizadores o precursores.
- Disponibilidad de oxígeno.

2.2. EFECTOS ADVERSOS

La principal vía de exposición de los seres humanos a este tipo de compuestos es la comida y especialmente carnes, pescados y productos lácteos. La razón es que el uso de ciertos pesticidas clorados y las emisiones de procesos de combustión han dado lugar a episodios de contaminación global y local en aire, suelos y agua con niveles traza de estos compuestos. Sin embargo debido a su carácter persistente permanecen inalterados en el medio ambiente y se acumulan en tejidos grasos animales, por lo que alimentos de este tipo son la principal vía de exposición.

En 1997 fueron clasificadas como “sustancias cancerígenas” por la *Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer*, perteneciente a la *Organización Mundial de la Salud*. La *Agencia Medioambiental Estadounidense*, EPA, establece que un cáncer entre un millón de personas puede ser debido a la ingestión (por cualquier vía) de 0.01pg dioxinas/kg de peso del cuerpo humano, durante su vida. Otro de los efectos observados por exposición a altas concentraciones es el cloracné; erupción de tipo acné compuesta de espinillas, quistes y pústulas y llega a producir un tono verdoso en la piel de los afectados graves.

El conocimiento que se tiene sobre los efectos adversos para la salud humana de dioxinas y furanos se ha adquirido estudiando las exposiciones a concentraciones altas que se han dado por accidente. Por ello los efectos adversos asociados a exposición de concentraciones bajas durante periodos largos no son suficientemente conocidos.

En 1997 fueron clasificadas como
“sustancias cancerígenas” por la Agencia
Internacional para la Investigación del
Cáncer, perteneciente a la Organización
Mundial de la Salud.



Imagen de un proceso habitual de fundición, sangrado del horno. Fuente: INASMET

3. RELACIÓN ENTRE DIOXINAS Y FUNDICIÓN

A pesar de que era previamente sabido que el sector de la Fundición distaba de ser un gran emisor de dioxinas, las emisiones de estos compuestos en algunas fundiciones han superado en ocasiones el límite de la Directiva de Incineración.

El documento BREF (Best Available Techniques Reference Document) editado por la EIPPCB-European IPPC Bureau (en el Grupo de trabajo de Sevilla para la IPPC-Integrated Pollution, Prevention and Control) recoge la posibilidad de emisiones que se daría en los hornos rotativos, hornos de arco eléctrico y cubilotes. Concretamente, el informe del BREF se centra en la importancia de entender mejor el proceso de formación de dioxinas para poder implementar medidas o adaptar las ya existentes en otros procesos análogos. Queda excluido en este documento el horno eléctrico de inducción por entenderse que por motivos de seguridad en su propio proceso, las materias primas que se consumen son las menos susceptibles de producir dioxinas (han de estar necesariamente exentas de líquidos o productos combustibles), así como la no existencia de combustibles en este método de fusión.

Las fundiciones europeas afectadas por la directiva IPPC (entre 600 y 800 en toda Europa) conscientes del

asunto, manifiestan su preocupación a través de sus organizaciones sectoriales que concurren en el CAEF. Esta preocupación emana directamente de la existencia de procesos de combustión especialmente en el área de fusión. Incluso no habiendo procesos de combustión propiamente dichos, la coexistencia de los factores promotores de la formación de dioxinas pueden dar lugar a la emisión de éstas.

Disponer de un inventario de datos suficientemente representativo en función de la tipología de equipos se revelaba como una necesidad en el corto plazo para cuantificar con precisión y realismo el problema.

4. DESARROLLO Y LOGROS DEL PROYECTO

4.1. MÉTODOS DE MEDIDA UTILIZABLES

El procedimiento completo de determinación de PCDD/Fs consta de tres etapas: muestreo, extracción y acondicionamiento e identificación y cuantificación especificados en las partes 1,2 y 3, respectivamente, de la Norma europea EN 1948:2006.

En el muestreo el gas se debe ser isocinético, es decir, se debe procurar que el tren de muestreo suponga la mínima alteración en el flujo de los gases y esto se consigue cuando la velocidad dentro del tren coincide con la del punto de medición. Las dioxinas, debido a su carácter semivolátil están presentes tanto en fase gaseosa como en sólida (adsorbidas en partículas de polvo) en los gases de emisión. De la corriente de emisión de la chimenea se toma una corriente representativa mediante el tren de muestreo donde se toma la muestra.

La Norma establece que el muestreo se puede llevar a cabo por tres métodos diferentes a elegir por el propio usuario cuyos nombres y particularidades se resumen a continuación:

1. Método filtro/condensador. En el método de filtro/condensador, el filtro se instala entre la sonda y el condensador. De esta forma el gas aspirado por la boquilla llega al condensador atravesando antes sonda y filtro. Los condensados se recogen en un recipiente situado a continuación.
2. Método de sonda enfriada. En el método de sonda enfriada la sonda es refrigerada por agua y, en consecuencia, no se dispone de condensador.
3. Método de dilución. Cuando se emplea el método de dilución se introduce aire para el enfriamiento de los gases en un punto situado entre la sonda y el filtro, y en consecuencia, tampoco se dispone de condensador.

Cada uno de los métodos de muestreo y sus respectivas variantes (según posición del filtro, con o sin división de flujo, etc...) se recogen en la Norma UNE EN 1948:1.

Es importante advertir aquí que tras el muestreo es necesaria una etapa previa al análisis: la etapa de la extracción y la purificación. La extracción se basa en aislar las dioxinas y recogerlas en un volumen apropiado de disolvente. La purificación en cambio, permite eliminar otros posibles compuestos que puedan existir junto con las dioxinas, para evitar errores en la etapa posterior.

Para el análisis final donde se contempla la cantidad e identificación de cada congénere existente, se emplean técnicas cromatográficas y de espectrometría de masas de alta resolución debido a las normalmente pequeñas concentraciones a determinar.

En el proyecto DIOFUR, por expreso acuerdo entre los socios participantes, se decidió utilizar el primero de estos métodos citados.



Equipo muestreando en chimenea. Fuente: INASMET

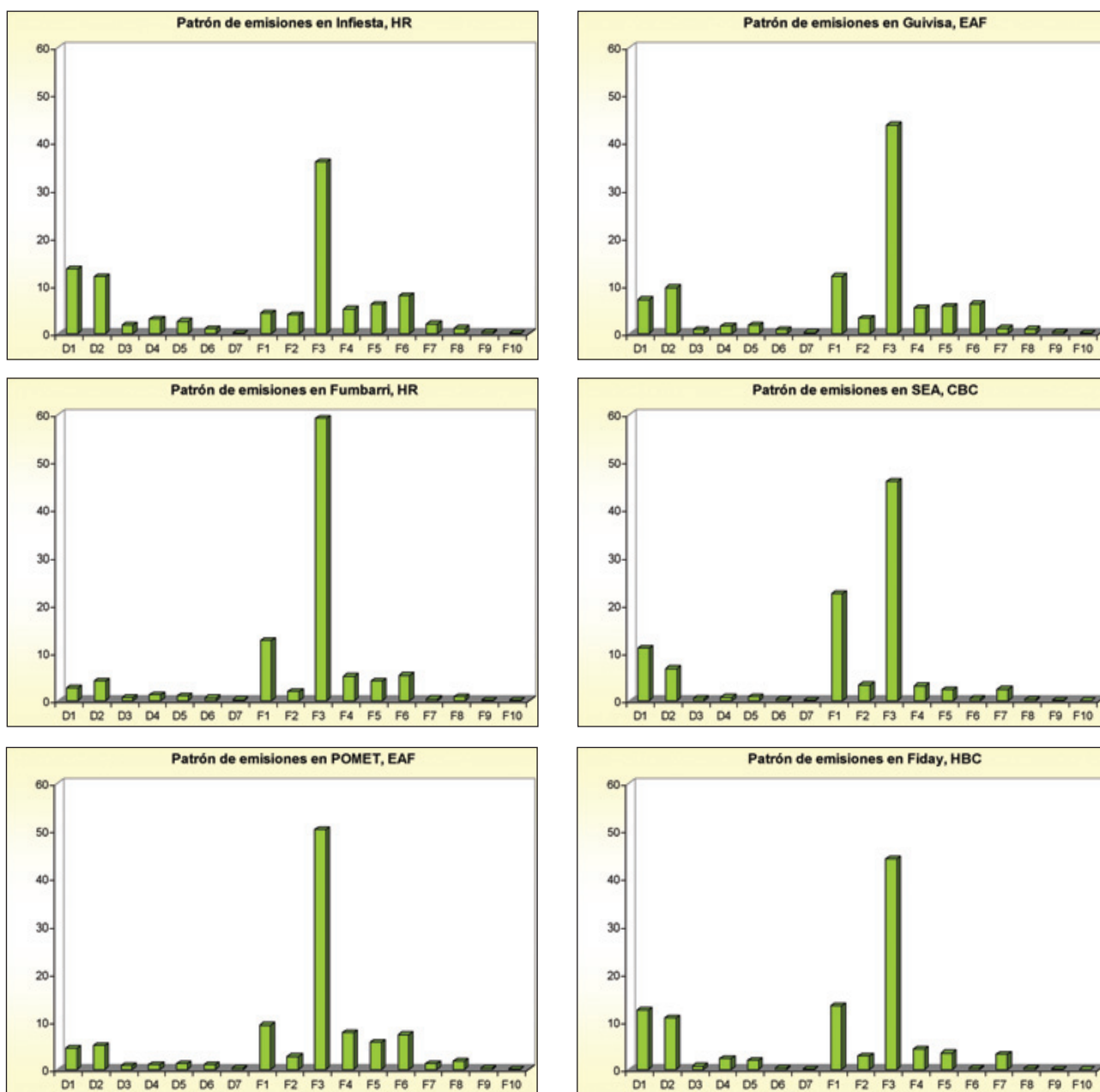
4.2. RESULTADOS DE LA SITUACIÓN DE PARTIDA

Las mediciones iniciales han permitido establecer cuál era la situación en cada uno de los medios fusores, los niveles corrientes de emisión en cada horno.

Se ha observado una gran variabilidad y mayor tendencia a generar dioxinas en algunos hornos, especialmente en los cubilotes, por lo que es en ellos en los que se ha puesto un mayor énfasis en las siguientes etapas del proyecto, por el contrario, los hornos rotativos y de arco eléctrico en cambio, mostraron índices muy por debajo del



Zona de medición y de recogida de muestras en filtro. Fuente: INASMET



Patrones medios de distribución de congénere en hornos participantes. Fuente: DIOFUR

Asignado	Nombre del congénere	Asignado	Nombre del congénere
D1	2, 3, 7, 8 -TCDD	F1	2, 3, 7, 8 - TCDF
D2	1, 2, 3, 7, 8 - PeCDD	F2	1, 2, 3, 7, 8 - PeCDF
D3	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HxCDD	F3	2, 3, 4, 7, 8 - PeCDF
D4	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HxCDD	F4	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HxCDF
D5	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HxCDD	F5	1, 2, 3, 6, 7, 8 - HxCDF
D6	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDD	F6	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HxCDF
D7	OCDD	F7	2, 3, 4, 6, 7, 8 - HxCDF
		F8	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCD
		F9	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - HpCD
		F10	OCDF

objetivo final de emisión del proyecto, con lo que no ha sido necesario implementar otro tipo de medidas en los mismos. No obstante, es justo decir que en todos los casos se obtuvieron emisiones inferiores al primer límite-objetivo fijado en el proyecto, 0.5 ng I-TEQ/Nm³.

Además del nivel de toxicidad equivalente emitido al aire (ng I-TEQ/Nm^3) se han estudiado las distribuciones de congéneres de dioxinas y furanos (también llamado “patrón”, “huella dactilar” o “*fingerprint*”) el cual se considera como indicativo del origen de estos contaminantes. A continuación se presentan gráficos que muestran las diferencias entre los patrones de emisión de los distintos hornos de fundición.

Paralelamente a las emisiones en chimenea, también se ha determinado el contenido de dioxinas y furanos en las muestras de polvo captado por los sistemas de depuración.

Es claramente observable que los patrones obtenidos de los congéneres, sin ser idénticos, presentan una gran similitud entre ellos, lo que refuerza la idea cada vez más aceptada de la especificidad del tipo de emisión en función de las características del proceso concernido. Constituiría una forma sencilla y rápida de aproximar los orígenes de las emisiones comparándolas con una base de datos de patrones estándar de procesos. En otro orden de cosas, también puede servir a los expertos para un primer chequeo rápido de la calidad de un muestreo o de cambios imprevistos introducidos en el proceso.

La posterior optimización de los parámetros de proceso se ha basado en medidas primarias y pretendía asegurar las emisiones por debajo del límite de $0.5 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

4.3. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN PRIMARIAS. CONTROL DEL PROCESO

La formación de dioxinas no depende desafortunadamente de un solo parámetro de operación. Así, a pesar de que las dioxinas se destruyen a muy altas temperaturas (superiores a 850°C) en presencia de oxígeno, es posible que se dé la denominada *de-novo síntesis* por el paso de los gases durante el enfriamiento por el rango de $250 - 450^\circ\text{C}$, lo que puede producirse tanto en intercambiadores de calor como en los propios dispositivos de captura de dioxinas.

Se han realizado mediciones modificando diversos parámetros como tipo de coque empleado, inyección de oxígeno, empleo de antracita como sustitutivo, pues el contenido más alto en azufre de esta última apuntaba la posibilidad de un inhibidor de dioxinas de fácil obtención y poca incidencia en el proceso. No obstante, todas las combinaciones estudiadas han permitido observar que no existe un parámetro o grupo de parámetros, cuyo control asegure emisiones por debajo del valor límite de forma rotunda en todos los casos.

Por lo tanto, tras observar en el modernizado cubilote de viento frío analizado y muestreado, que una operación continua, sin interrupciones y la seguridad del funcionamiento de las duchas en el flujo de gases (*quenchers*) aseguraban en un gran porcentaje de los casos una emisión por debajo del objetivo final del proyecto, $0.1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, se decidió que serían los principales parámetros a controlar junto con la utilización de materias

primas limpias. Al igual que en otras instalaciones análogas, en este u otros sectores potencialmente generadores de dioxinas, aunque no es posible asegurar que todos los días del año se obtengan emisiones por debajo de ese valor umbral, lo que sí sabemos es que sí se conseguirá en una gran parte de ellos.

El caso del cubilote de viento caliente es diferente. Los grupos de parámetros o pautas de operación experimentados no han sido suficientes para asegurar que las emisiones fueran tan bajas como los valores objetivo, por lo que se ha estimado necesaria la implementación de técnicas de eliminación secundaria. Téngase en cuenta no obstante que tal y como se ha mencionado a lo largo de este artículo, son muchos los parámetros que influyen en la formación de dioxinas y no es fácil establecer que todas las fundiciones con cubilotes de viento caliente necesiten emplear técnicas secundarias de eliminación. Simplemente el propio diseño de la línea de gases puede permitir o impedir el paso por el rango de temperaturas de reformación por la síntesis *de-novo*, por lo que no es un hecho extensible a todos estos hornos.

Por ello se decidió que era el mejor caso para estudiar la implementación de sistemas de captura de dioxinas por lo que se están llevando a cabo las acciones necesarias para estudiar la viabilidad y efectividad de los mismos en FIDAY GESTION.



Zonas de experimentación con adsorbentes. Fuente: DIOFUR

4.4. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN SECUNDARIAS

Tras la selección de las técnicas más viables para el sector de Fundición se ha acordado experimentar la captura de dioxinas (técnicas *end of pipe*) con dos sistemas:

- **Adsorbente en lecho fijo.** Se ha dispuesto una planta piloto en un *by-pass* practicado a la corriente principal de los gases y se han comparado emisiones a la entrada y a la salida de dicha planta piloto y las de la salida de ésta con las de chimenea.
- **Inyección de adsorbente.** Se ha inyectado adsorbente antes de los filtros con el fin de que las dioxinas quedasen retenidas en él, y eliminadas a través de los sistemas de depuración de polvo.

El desarrollo y disposición de estos sistemas de captura ha sido responsabilidad de TYPHOON y DESOTEC, empresas belgas especializadas en técnicas de eliminación de emisiones atmosféricas.

El lecho fijo de adsorbente, ha demostrado una alta eficacia en la retención de las dioxinas presentes en el flujo pero tiene la limitación de que las corrientes a tratar no deben sobrepasar concentraciones de partículas de 10 mg/Nm³.

Para el caso de la inyección de adsorbente, se empleó en una primera campaña carbón activo, pero no se obtuvieron resultados de captura suficientes, aun asumiendo el riesgo de uso de este producto potencialmente combustible. Por ello, en una segunda campaña se ha decidido emplear un adsorbente diferente e inerte: la zeolita.

La siguiente tabla recoge los rangos de emisión con cada una de las distintas configuraciones posibles en los hornos del proyecto:

Como se ha dicho en capítulos precedentes, con este cuadro es fácil de deducir que algunos hornos son más

propensos a las emisiones de dioxinas, principalmente debido al tipo de proceso de los mismos y/o a la configuración de su línea de gases. Entre ellos existe una gran variabilidad de razones y se han citado algunas como la operación discontinua del horno, el no funcionamiento de las duchas sobre el flujo de gases (primera barrera de retención de estos compuestos tóxicos) por no alcanzarse la temperatura de consigna en el tragante (horno muy lleno), etc.

Además de ello se observa cómo, en los casos en que resulta necesario, los sistemas de la simple depuración de polvo permiten reducir en gran medida las emisiones de dioxinas. Esto se debe principalmente a que las dioxinas, debido a su carácter semivolátil, se encuentran también adsorbidas en partículas con lo que se eliminan mediante los mencionados sistemas. Muestra de ello es la relación de concentraciones de dioxinas observadas entre las muestras de polvo analizadas y las que se capturaron en chimenea, que en algunos casos sobrepasan el 90% del total.

5. CONCLUSIONES

A la espera de la finalización de las pruebas usando el sistema de eliminación y tras el conocimiento de la situación actual y la potencialidad de control mediante los parámetros de proceso, se ha puesto de manifiesto que para niveles como los adoptados en este proyecto, la no instalación de equipos de eliminación podría ser causa en el futuro de problemas en algunas fundiciones por emisión de dioxinas por encima del límite. Es por ello por lo que es necesario conocer bien los mecanismos de formación que rigen en este tipo de procesos de combustión y así poder asegurar emisiones por debajo del límite y diseñar líneas de gases más acordes a la cuestión, anticipándose al problema.

TIPO DE HORNO	CONFIGURACIÓN	Dioxin emission rate ng I-TEQ/Nm ³
HORNO ROTATIVO	SIN SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS	0.02 - 0.10
	CON SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS	≈0.002
HORNO DE ARCO ELÉCTRICO	SIN SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS	0.035 - 0.800
	CON SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS	0.002 - 0.040
CUBILOTE	SIN SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS + SIN CONTROL DE PARÁMETROS	4.0 - 7.0
	CON SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS + CONTROL DE PROCESO	0.001 - 0.500
	CON SISTEMA DE DEPURACIÓN DE PARTÍCULAS + CONTROL DE PROCESO + SISTEMA CAPTURA	Campaña de medición en proceso

Tabla : Niveles de emisión determinados para cada tipo de horno. Fuente: Proyecto DIOFUR

Valor límite de emisión según Directiva de Incineración 0.1 ng I-TEQ/Nm³

A lo largo del desarrollo del proyecto se está teniendo en cuenta que las posibilidades sean económicamente viables para un sector en donde cerca del 80% de las empresas suelen ser PYMEs.

En el caso del cubilote de viento frío lo hemos denominado cubilote “modernizado”, porque no todos los cubilotes de viento frío existentes en la actualidad disponen como en este caso de un postcombustor con recuperación de energía (intercambiadores), en otras palabras, que si en este completo caso se consigue no rebasar el límite, no hay razones que indiquen lo contrario en otros más sencillos.

De forma muy resumida y a estas alturas del proyecto se puede afirmar que:

1. De la misma forma que el horno eléctrico de inducción se consideró en los BREF como muy improbable generador de dioxinas, los hornos rotativos, con y sin sistema de depuración de partículas, así como los hornos de arco eléctrico, lo son también para los exigentes límites aplicados en el proyecto.
2. El estado de los depuradores de partículas (filtros, ciclones, etc) es primordial para la eliminación en cualquier caso con porcentajes de retención muy elevados de las dioxinas totales emitidas (>85%).
3. En el caso de los cubilotes, en particular en los de viento frío, una correcta conducción de los mismos, minimizando las paradas de línea que obliguen a detener su marcha y, por tanto conduzcan a la ralentización del flujo de gases y su paso con suficiente tiempo de residencia por la franja de temperaturas de la síntesis *de-novo*, o el correcto funcionamiento de las duchas de enfriamiento y depuración de los mismos en el caso de existir, pueden ser razones para conseguir no sobrepasar el límite establecido. Algo más complicado lo tienen los cubilotes de viento caliente, donde además de todo esto, parece bastante probable la necesidad de implementación de equipos de eliminación ‘aguas abajo’.
4. Se ha observado una gran similitud entre los patrones (huellas dactilares) de congéneres obtenidos en los distintos hornos. Téngase en cuenta que eran de hierro fundido y de acero, de diferentes lugares e, incluso, de diferentes países. Esto anima a proponer un modelo de patrón, para este proceso en su conjunto, que facilite la comprensión de ulteriores mediciones.

De estas conclusiones, bien individualmente contempladas o en conjunto, no se infiere que no se deba seguir vigilando el estado de las materias primas, el origen y estado de éstas y el proceso de fusión en sí.

El futuro libro de buenas prácticas recoge este asunto como uno de los principales elementos a vigilar en los

check-list y diagramas de decisión que se pondrán a disposición de los usuarios una vez acabado el proyecto.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. *Emisión de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Parte 1: Muestreo de PCDD/PCDF*. UNE-EN 1948-1. Madrid: AENOR, 2007.
- AENOR. *Emisión de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Parte 2: Extracción y purificación de PCDD/PCDF*. UNE-EN 1948-2. Madrid: AENOR, 2007.
- AENOR. *Emisión de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Parte 3: Identificación y cuantificación de PCDD/PCDF*. UNE-EN 1948-3. Madrid: AENOR, 2007.
- Duquet B. “Reduction of dioxin emissions”. En: *3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CUPOLAS*, (Reims, 6-7 de Marzo de 2008). v. III. [s.l.]: [s.n.], 2008.
- Meléndez A. “Burning away carcinogenic dioxins”. *Collective Research –Cordis*. 2007 Vol.3.
- IPPC bureau, [s. n.]. “*Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry*”. Informe inédito. EU EEA, Seville, 2005. 397 p.
- US EPA, [s. n.]. “*The inventory of sources of dioxin in the United States*”. Informe inédito. US EPA, Washington D.C., 1998. 451 p.