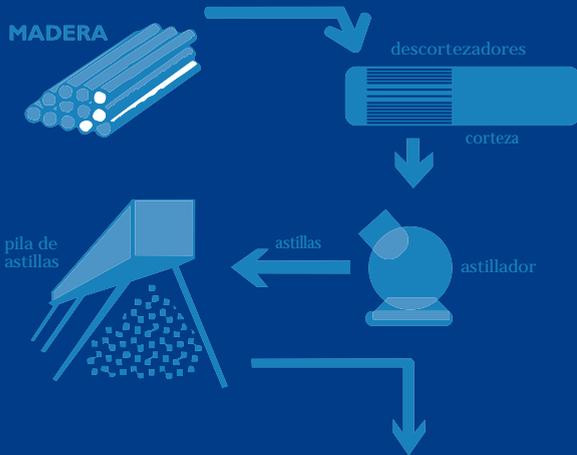


GOBIERNO DE CHILE  
COMISION NACIONAL  
DEL MEDIO AMBIENTE



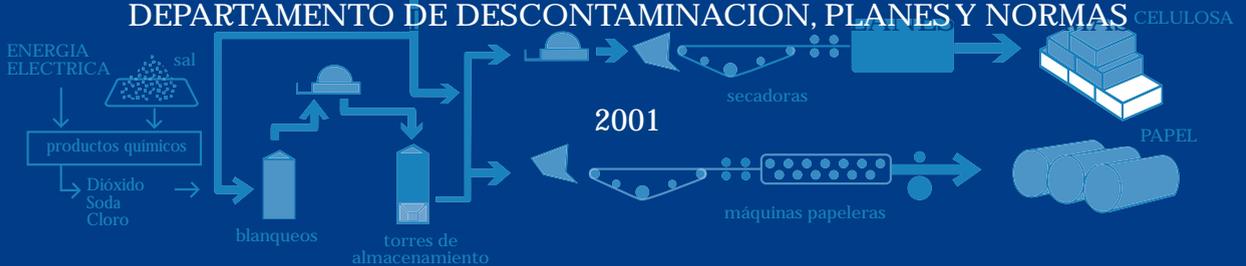
# MANUAL DE APLICACION DE LA NORMA DE EMISION OLORES MOLESTOS

(COMPUESTOS SULFURO DE HIDROGENO Y MERCAPTANOS: GASES TRS)  
ASOCIADOS A LA FABRICACION DE PULPA SULFATADA



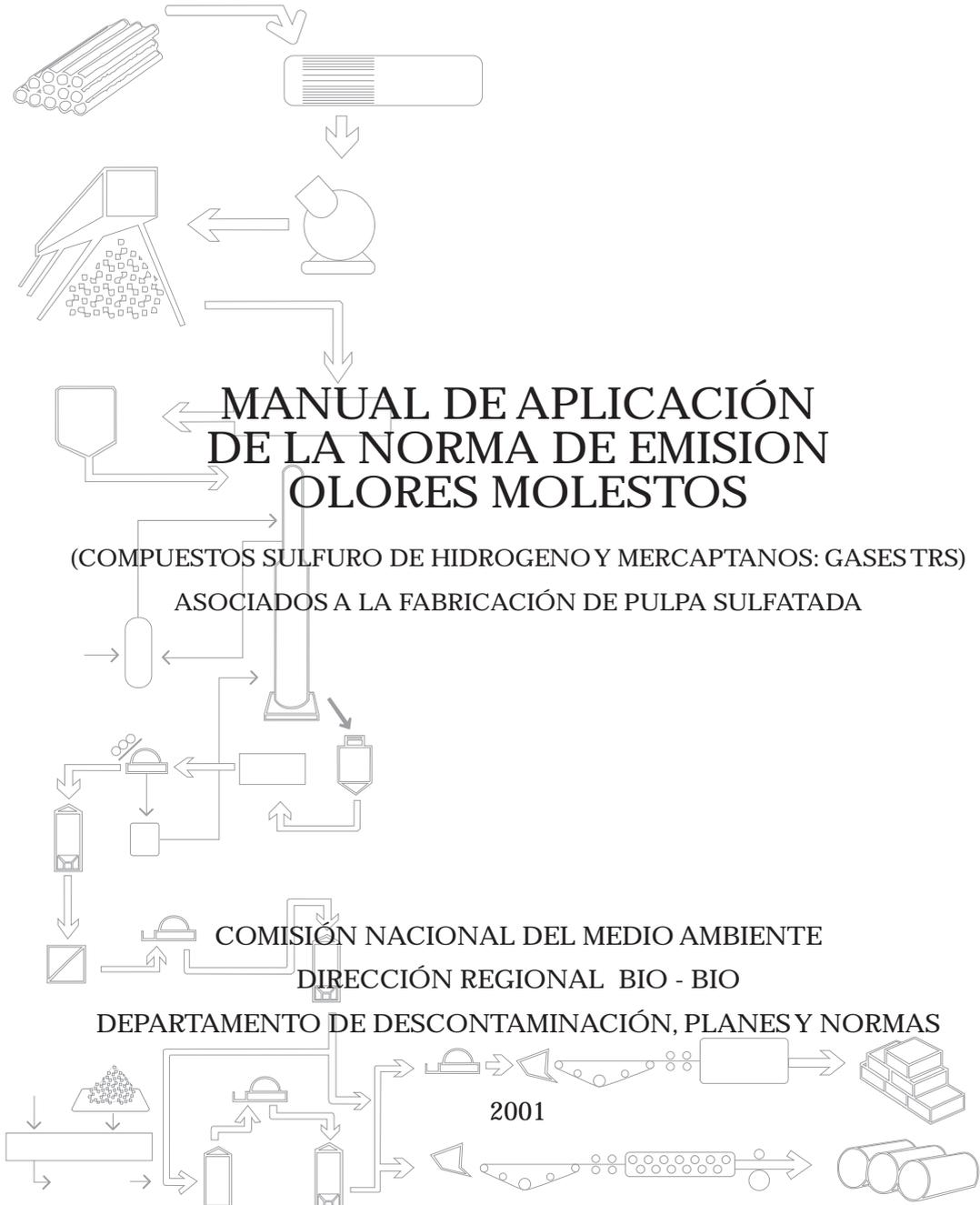
COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE  
DIRECCION REGIONAL BIO - BIO

## DEPARTAMENTO DE DESCONTAMINACION, PLANES Y NORMAS





GOBIERNO DE CHILE  
COMISION NACIONAL  
DEL MEDIO AMBIENTE



## PREAMBULO Y AGRADECIMIENTOS

Este Manual de Aplicación ha sido desarrollado a partir de una iniciativa del grupo de profesionales de la Conama Bio Bío y del Departamento de Planes y Normas de la Dirección Ejecutiva de CONAMA, que participó en la dictación del Decreto Supremo N° 167 del 9 de Noviembre de 1999, Norma de Emisión de Olores Molestos (compuestos sulfuro de hidrógeno y mercaptanos: gases TRS) Asociados a la Fabricación de Pulpa Sulfatada, publicado en el Diario Oficial el 1 de Abril de 2000.

Se ha materializado en un texto elaborado por Jaime Céspedes y Sophie Carler de MA&C Consultores Limitada, en trabajo conjunto, durante al año 2000 y 2001, con un Grupo Multisectorial Nacional, con el objeto de obtener un Manual de Fiscalización de la Norma de Emisión de Olores Molestos (compuestos sulfuro de hidrógeno y mercaptanos: gases TRS) Asociados a la Fabricación de Pulpa Sulfatada, que representará la realidad de las Plantas de Celulosa y que servirá como Manual y/o - Guía Referencial para las sucesivas generaciones que deberán implementar la Norma.

Agradecemos la colaboración de los integrantes de este Grupo Multisectorial el cual se conformó con los siguientes profesionales: Elisa Muñoz, Patricio Fuentes y Selim Docman, del Servicio de Salud Maule; Emelina Zamorano y Sergio Cerda, del Servicio de Salud Arauco; Vicente Saglietto y Juan Yévenes, del Servicio de Salud Bio-Bío; Fernando Silva, del Servicio de Salud Ñuble; Héctor Cifuentes, Francisco Guzmán y Sergio Fernández, del Servicio de Salud Araucanía Norte; Héctor Robles y Darwin Troncoso, de la SEREMI de Salud de la región del Maule; Patricia González, de la SEREMI de Salud del Bio-Bío; Hugo Najle, de CONAMA; Luis Victoriano Grandón, de CMPC Celulosa, Planta Santa Fé; Victor Zambra Retamal, de CMPC Celulosa, Planta Pacífico; Carlos Steffens, de CMPC Celulosa, Planta Laja; Cecilia Jones, de Celulosa Arauco y Constitución, Planta Arauco; Carlos Valenzuela, de Celulosa Arauco y Constitución, Planta Constitución y Licancel; Claudio Zaror, de la Universidad de Concepción.

Además, queremos mención especial a los siguientes profesionales, tanto del sector público como privado, pues participaron directamente en la conformación de la Norma: Olga Reyes, de la SEREMI de Salud Bio-Bío; Pedro Navarrete, de CORMA Bio-Bío; Miguel Osses, de ATCP; Laura Reyes, de la Univesidad del Bio-Bío; Patricia Matus, Fernando Farías, Juan Ladrón de Guevara, Conrado Ravanal, Luis Venegas de la CONAMA, Dirección Ejecutiva; Patricio Carrasco y Pablo Verdugo de la CONAMA Dirección Regional del Maule y Araucanía, respectivamente, y Mariela Arévalo, Rodrigo Gúzman y Sonia Acevedo de CONAMA, Dirección Regional del Bio-Bío.

INDICE	Páginas
1. Presentación	7
2. Proceso de dictación de la norma	8
3. Marco orientador para la fiscalización	10
3.1 Gestión de la Entrevista	
3.2 Frecuencia de Visitas durante la primera fase	
3.3 Registro de Visitas	
3.4 Significado de la Fiscalización	
3.5 Calibración	
3.6 Parámetros de Operación	
4. Fases de Implementación de la Norma	13
5. Anexos	15
I Proceso Kraft de fabricación de Celulosa	
II Recolección e incineración de gases TRS	
III Texto de la norma	

## 1. PRESENTACIÓN

El cuerpo normativo contenido en este documento tiene por finalidad establecer requisitos a las distintas fuentes de gases molestos designados con la sigla TRS (proviene del inglés Total Reduced Sulphur) asociados a la fabricación de Pulpa Sulfatada, para que su emisión a la atmósfera tenga un mínimo o nulo efecto sobre las condiciones de vida en las vecindades, protegiendo de esta manera la calidad de vida de sus comunidades.

La Dirección Ejecutiva de CONAMA, consciente de la importancia de difundir las normativas ambientales actualmente vigentes, ha establecido la publicación de un Manual de Aplicación de la Norma de Emisión de Olores Molestos, que recoja y responda aquellas inquietudes complementarias a las materias tratadas en la norma en sí y que se haga cargo de las que pueden surgir al aplicarla.

El Manual se encuentra dirigido principalmente a aquellos profesionales que realizan labores de inspección y fiscalización de la norma y a todos aquellos que trabajan de una u otra manera vinculados a los procesos productivos o proyectos de fábricas de Pulpa Sulfatada.

Las empresas, agrupadas en CORMA, y la Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel han colaborado proactivamente con CONAMA para la publicación de este Manual.

Toda herramienta de gestión es mejorable y tal como lo establece la Ley de Bases del Medio Ambiente, deberemos revisar esta norma antes de los cinco próximos años. Esperamos sentar las bases para que en dicha ocasión abordemos materias que puedan haber quedado pendientes en esta oportunidad, y todas aquellas que surjan y nos permitan avanzar eficazmente en la protección de la calidad de vida de los chilenos.

## 2. PROCESO DE DICTACIÓN DE LA NORMA DE EMISIÓN PARA OLORES MOLESTOS (COMPUESTOS DE SULFURO DE HIDRÓGENO Y MERCAPTANOS: GASES TRS) ASOCIADOS A LA FABRICACIÓN DE PULPA SULFATADA

Durante el año 1996, un grupo de trabajo organizado por la Dirección Regional de CONAMA Bio Bio, determinó que a nivel local de la región existían 3 temas ambientales que requerían de una solución regulatoria. Uno de ellos correspondía a los problemas de malos olores sobre las comunidades de Arauco, Laja y Nacimiento, generados por la operación de plantas de celulosa que usan el proceso Kraft.

Estas inquietudes fueron recogidas en el proceso de preparación del 2do Programa Priorizado de Normas, el que fue aprobado por el Consejo de Ministros de CONAMA en marzo de 1997.

A partir de la indicación del Consejo de Ministros, se preparó una recopilación extensiva de material útil para la preparación de la norma, ampliándose el ámbito de su aplicación a todas las regiones donde en la actualidad estuviesen operando Plantas de celulosa al Sulfato. En la etapa de recopilación de material, se contó también con el aporte del sector a regular quienes hicieron llegar una propuesta preliminar de normativa.

Fechas relevantes para este proceso regulatorio, se detallan a continuación:

- Inicio del proceso de preparación de la norma, con la publicación en el Diario Oficial de la Resolución Exenta de la Dirección Ejecutiva de CONAMA dando inicio al proceso normativo: 24.5.98
- Publicación de un extracto del anteproyecto de norma en el Diario Oficial y en un diario de circulación nacional, en este caso La Tercera, dando inicio a la etapa de consulta pública de la norma: 15.1.99
- Aprobación de la versión definitiva de la norma por el Consejo de Ministros: 6.8.99
- Publicación en el Diario Oficial de la norma definitiva (texto completo), previo paso por la etapa de toma de razón por la Contraloría General de la Republica: 1.4.2000
- Inicio de vigencia de la norma: 1.5.2000

La coordinación general del proceso normativo fue encomendada a la Dirección Regional de CONAMA del Bio Bio, con el apoyo del Departamento de Descontaminación, Planes y Normas de CONAMA Central. Todas las reuniones del proceso normativo se realizaron en la ciudad de Concepción.

Como en todos los procesos normativos coordinados por CONAMA, se convocaron dos comités para participar de la preparación de la norma:

- a) El Comité Operativo (encargado de preparar el anteproyecto de norma): conformado por representantes de las Direcciones Regionales de CONAMA del Maule, Bio Bio y Araucanía; de las Oficinas Centrales de CONAMA: Deptos. Descontaminación, Planes y Normas, Economía Ambiental y Participación Ciudadana; Secretarías Regionales Ministeriales de Salud del Maule, Bio Bio, Araucanía, y Servicios de Salud donde existiesen actualmente plantas de celulosa en operación: Servicios del Maule, Arauco, Bio Bio y Araucanía Norte.
- b) El Comité Ampliado (que es el consejero técnico del Comité Operativo): conformado en esta oportunidad por la Corporación Chilena de la Madera (CORMA) Región del Bio Bio; la Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel (ATCP); y las Universidades de Concepción, del Bio-Bio y Católica de Chile.

Se contó adicionalmente con el aporte del Department of Natural Resources del Estado de Georgia, Estados Unidos, quienes proveyeron tanto una pasantía para un técnico de CONAMA quien pudo visitar plantas de celulosa en dicho Estado, así como asistencia técnica en Concepción durante la preparación del anteproyecto y consulta pública de la norma, a través de la visita del Jefe de la División de Control Atmosférico.

Los comités operativo y ampliado sesionaron en reuniones conjuntas durante la etapa de preparación del anteproyecto, así como también en reuniones separadas, conformándose grupos de trabajo interdisciplinarios, los que aportaron distintos elementos constitutivos de la norma (principalmente en las áreas de efectos en salud, alternativas de fiscalización, normativa internacional, monitoreo de emisiones, situación tecnológica local, evaluación económica). Se realizaron visitas a dos plantas de celulosa por los comités: Santa Fé en Nacimiento y Laja en Laja, ambas plantas pertenecientes al consorcio CMPC. Mas aún, la ATCP organizó durante la etapa de consulta pública del anteproyecto de la norma, un seminario de discusión de la propuesta de regulación, con distintos expertos internacionales en el área de la celulosa, el que se llevó a cabo en Concepción.

Como parte del proceso de consulta pública del anteproyecto de norma el Departamento de Participación Ciudadana nacional de la Conama en conjunto con la Unidad de Participación Ciudadana de la región del Bio-Bio, gestionaron la realización de talleres de presentación de la propuesta de norma a las comunidades que actualmente reciben con mayor intensidad las emisiones de olores provenientes de las plantas de celulosa, y que serán beneficiadas con la puesta en vigencia de la normativa.

Estas ciudades fueron: Arauco, Laja, Nacimiento y Constitución, en las que se llevó a cabo un trabajo específico con distintos representantes de las comunidades locales.

Adicionalmente se realizó un seminario de clausura de la etapa de consulta pública del anteproyecto de norma en Concepción.

Por último, la evaluación económica de los costos y beneficios del anteproyecto de la norma fueron llevados a cabo por el Departamento de Economía Ambiental de CONAMA, en base a una consultoría encargada a la Facultad de Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

### 3. MARCO ORIENTADOR PARA LA FISCALIZACION

#### 3.1. Gestión de la entrevista

Para lograr una buena fiscalización se deben tener las siguientes consideraciones:

- Los días Lunes y Viernes son días poco adecuados para efectuar visitas en las industrias, debido a que el Lunes se informa sobre lo sucedido durante el fin de semana, y el día Viernes se debe dejar programado el fin de semana, todo esto hace que la carga de trabajo aumente.
- Para lograr una eficiente recolección de información se debe preparar una Lista de Verificación ( o check list) en la cual se consigne el tipo de información que se desea conseguir en la visita. Una adecuada lista de verificación sirve además para programar el tiempo de la actividad. Una Lista de Verificación del cumplimiento de la norma debiera especificar los siguientes temas :
  - Revisar el Plan de Cumplimiento propuesto por la empresa.
  - Revisar acuerdos anteriores o acciones pendientes de visitas anteriores.
  - Verificar los registros de mediciones anteriores.
  - Verificar memoria de cálculo de las mediciones anteriores.
  - Verificar los registros de calibración de los equipos.
  - Verificar certificación de equipos y/o del laboratorio que realiza las mediciones.
  - Inspección de la medición propiamente tal, verificar que se cumpla el procedimiento de medición.
  - Inspección de los resultados o memoria de cálculo de la medición actual.
  - Registro en Libro de Visitas observaciones y acuerdos tomados.
  - Durante la primera fase de implementación de la norma se sugiere acordar previamente con la empresa fiscalizada, el día, la hora y el programa de la visita. De esta forma se logra optimizar el tiempo del fiscalizador y del fiscalizado, se logra crear un clima de confianza y cooperación, con lo cual las posibilidades de sentar las bases de un respeto mutuo en las fiscalizaciones es mucho mayor, todo lo cual redundará en lograr un mejor desempeño ambiental de las organizaciones involucradas.

#### 3.2. Frecuencia de Visitas durante primera fase de implementación de la norma

En una primera fase se sugiere que la frecuencia de las visitas sea cada 3 meses, como una forma de relacionarse y capacitarse en conjunto fiscalizadores y fiscalizados.

### 3.3. Registro de Visitas

Se recomienda implementar un "Libro de Visitas TRS" de tal forma de tener un cuaderno manifold que permita dejar registrado los acontecimientos relevantes en cada visita de la autoridad reguladora. Esta herramienta puede ser muy eficaz en la comunicación entre regulador y regulado, ya que permitirá realizar un seguimiento histórico de las visitas y acuerdos tomados con la autoridad.

### 3.4. Significado de la fiscalización

Es preciso tener en cuenta las situaciones en las cuales se puede encontrar en una visita de fiscalización:

- Encontrar resultados que sobrepasen la norma.
- Encontrar que falló el equipo mitigador de los malos olores.
- Encontrar que el equipo medidor está descalibrado o en mal estado.
- Encontrar una emergencia en la planta.

Frente a las tres primeras situaciones la empresa debiera tener un informe donde describiera el problema, analizara las causas básicas y definiera un plan de acción ( con responsables y fechas) para solucionar el problema y prevenir su repetición. De esta forma el fiscalizador puede analizar si las medidas y los plazos comprometidos son adecuados a la gravedad del problema, son efectivos y si se cuentan con los recursos necesarios para cumplir ese plan. También ello hace posible hacer un seguimiento de las acciones y una evaluación de su efectividad.

### 3.5. Calibración

El Decreto 2467/93 regula los laboratorios de medición y análisis de emisiones atmosféricas provenientes de fuentes fijas. Por esto los laboratorios que efectúen las mediciones de TRS (ya sean propios de las plantas o de terceros) deberán acreditarse ante el ISP ( Instituto de Salud Pública).

Los equipos de medición deben estar calibrados a intervalos de tiempo adecuados, y por lo tanto el fiscalizador debe analizar los registros de calibración de los equipos, los cuales aseguran que las mediciones se están realizando con los equipos correctos y los datos obtenidos son reales.

Es preciso recordar que si bien el ISP es quien acredita que los equipos están calibrados, es parte de las atribuciones de los Servicios de Salud autorizar dichos equipos para que operen en su jurisdicción.

### 3.6. Parámetros de Operación

El fiscalizador debe revisar si las condiciones de operación de los equipos están dentro de los rangos normales de operación para poder verificar si ellos están trabajando en una situación normal o anormal. Situaciones anormales pueden ser: Equipo trabajando sobre la carga de diseño para la cual fue construido.

- ▶ Equipo trabajando bajo la carga de diseño para la que fue construido.
- ▶ Equipo partiendo o parando.

En todas estas situaciones el equipo no está funcionando normalmente y por lo tanto los resultados no son representativos de la operación normal de la empresa.

En la operación de calderas en la región Metropolitana, por ejemplo, las medidas son tomadas en una condición de máxima carga, que se supone es la condición más desfavorable para las emisiones. Condiciones extremas como ésta no son fáciles de lograr en un proceso continuo como el de fabricación de celulosa, por lo que requieren de coordinación y programación previa.

El objetivo de una visita de fiscalización es poder obtener la información necesaria y suficiente para verificar el cumplimiento de los límites establecidos en la norma al respecto, vale decir, temperatura de incineración mayor o igual a 650°C en el equipo de combustión (caldera de poder, horno de cal, incinerador, etc.) y tiempo de operación (quemado) de los gases (98%). Para cumplir esto el fiscalizador debe, en una primera etapa, analizar la información llegada a su oficina del monitoreo realizado por la empresa y revisar estas temperaturas y el tiempo de operación del equipo de quemado de los gases. El 98%, en una primera etapa, es anual, por lo que el fiscalizador debe tener en cuenta esto al momento de analizar si la empresa cumple con la norma.

#### 4. FASES DE IMPLEMENTACION DE LA NORMA

### Cronograma Cumplimiento Norma de Emisión TRS

	2000			2001			2002															
	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	
Publicación de la Norma																						
Puesta en Vigencia																						
Para Establecimientos existentes																						
Entrega de Plan de Cumplimiento																						
Informe de mediciones discretas mensuales de gases TRS																						
Informe de mediciones discretas anuales de TK disolvente																						
Informe de mediciones continua de Temp. En Caldera de Poder																						
Informe de mediciones continua de Temp. En incinerador																						
Entrega de Plan de Monitoreo																						
Operación definitiva de Sistema de Monitoreo																						
Cumplimiento de requisitos de emisión de art. 3º																						
Para Establecimientos con equipos anteriores a 1975																						
Estos equipos deberán cumplir con los requisitos de emisión al mes N°144.																						
Entrega Plan de monitoreo para equipos anteriores a 1975																						
Operación definitiva de monitoreo para equipos anteriores a 1975																						
Informe de mediciones discretas mensuales a gases TRS, cald. Recup.																						
Informe de mediciones discretas mensuales a gases TRS, Horno de Cal.																						
Informe de mediciones continua de Temp. En Caldera de Poder																						
Informe de mediciones continua de Temp. En incinerador																						
Informe de mediciones discretas anuales de TK disolvente																						
Para Establecimientos Nuevos																						
Deberán cumplir con los requisitos de emisión a partir del noveno (9º)mes de operación.																						



## 5. ANEXOS

### I. Proceso Kraft de fabricación de Celulosa

El proceso más utilizado para la manufactura de celulosa es el denominado "kraft" o "al Sulfato". Es un proceso químico alcalino, donde la madera es disuelta en una solución de soda cáustica y sulfuro de sodio (licor blanco) para permitir la separación de la celulosa o fibra de la lignina, que es el elemento que otorga la estructura a la madera. Sus principales ventajas son: los productos químicos son recuperados para su uso nuevamente en un proceso cíclico cerrado, la fibra puede llegar a altos niveles de blancura, es autosuficiente en energía y es muy flexible con respecto al tipo de madera utilizada. Mediante este proceso es posible obtener celulosa cruda (sin blanquear) o blanqueada.

Este proceso está distribuido en dos grandes áreas:

- Producción de Celulosa
- Recuperación de productos químicos

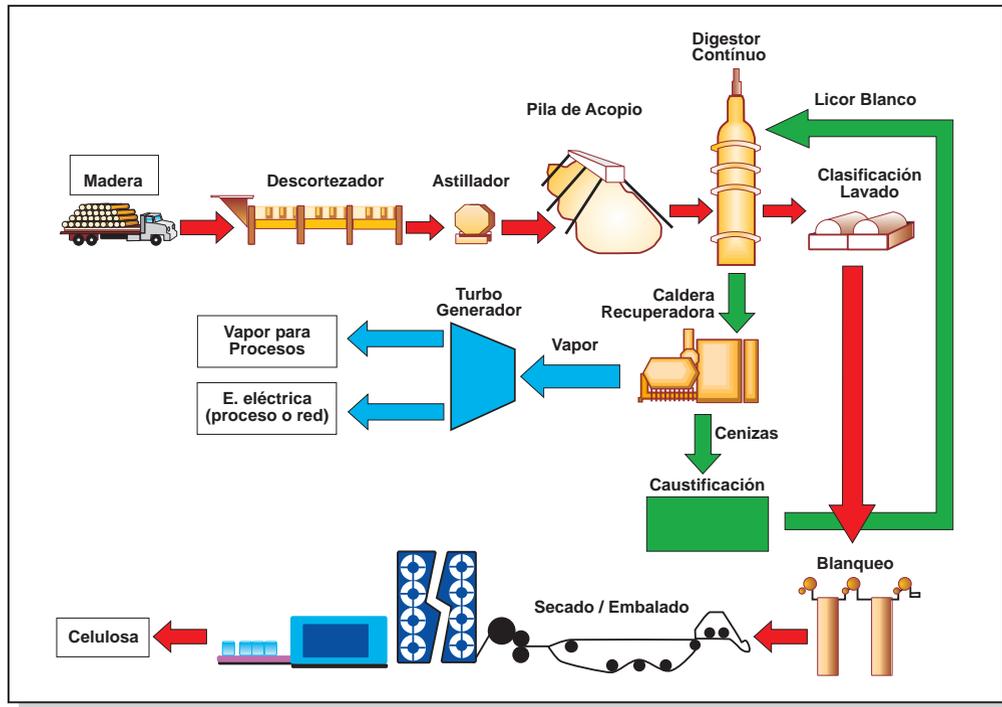
La Producción de Celulosa o Línea de Fibra, consiste secuencialmente en las áreas de preparación madera, cocción, clasificación de fibras, lavado, deslignificación con oxígeno, blanqueo, secado y terminación. En ellas, los rollizos de maderas son descortezados, astillados y luego enviados a una pila de astillas para su homogeneización. Desde esta pila las astillas son extraídas, clasificadas y conducidas al proceso de cocción con licor blanco. La pasta de celulosa resultante de la cocción es clasificada y lavada. Dependiendo del tipo de producto (celulosa cruda o blanqueada), desde este punto la celulosa cruda es secada y embalada o bien comienza a ser blanqueada para, posteriormente ser acondicionada como producto final.

La Recuperación de los productos químicos permite convertir el licor negro (lignina de madera disuelta en solución de soda y sulfuro de sodio), producto de la cocción, en licor blanco (soda cáustica y sulfuro de sodio), el que se utiliza nuevamente en el proceso de cocción de la madera. La solución de lignina (licor negro) se concentra retirándole el agua a través de procesos secuenciales de evaporación, desde 14% a 70%, hasta obtener un producto que pueda ser combustionado en la Caldera de Recuperación química. Las cenizas derivadas de la combustión de la lignina, que contienen los productos químicos, sodio y azufre, se disuelven para obtener el llamado Licor Verde; esta solución reacciona químicamente con óxido de calcio, en el proceso de caustificación, generándose nuevamente el Licor Blanco.

La combustión de la parte orgánica (lignina y otros compuestos de la madera) del licor negro permiten generar la energía requerida por el proceso productivo, bajo la forma de vapor y energía eléctrica.

La corteza de los rollizos de madera, retirada en los descortezadores, se quema en calderas de biomasa para producir vapor y energía eléctrica, complementando la generación de la Caldera de Recuperación química. Un esquema del proceso de fabricación de celulosa kraft se muestra en la Figura N°1.

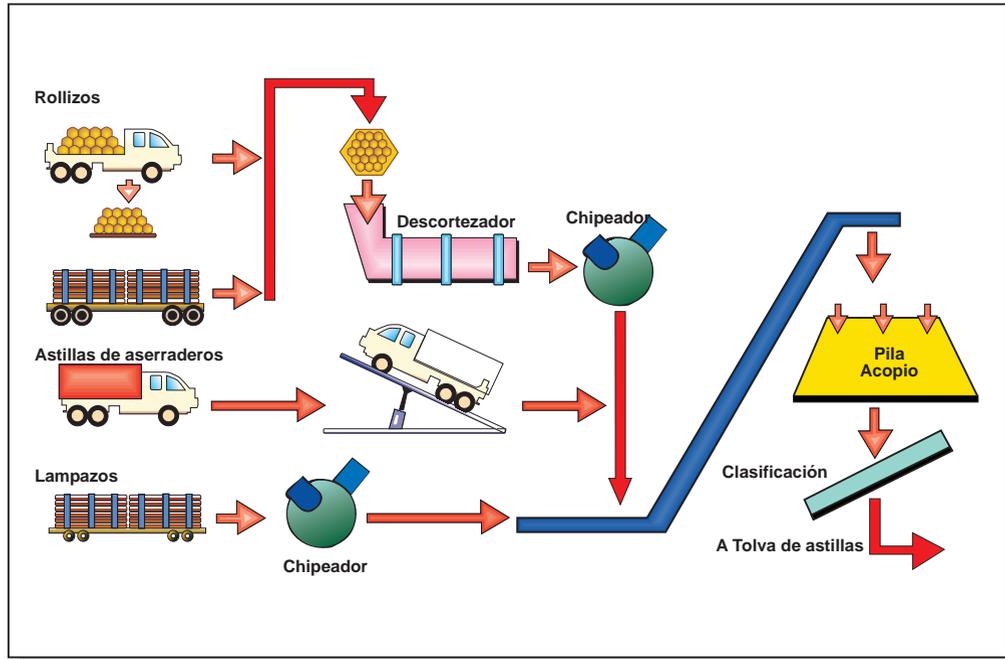
Figura N° 1: Proceso Kraft de Fabricación de Celulosa



### Preparación de madera

La madera puede ser recibida de dos formas, como rollizos o como astillas. Lo que entra como rollizos es identificado de acuerdo a su densidad básica como de alta, media o baja densidad, y de acuerdo a esto se define si su destino es alguna de las canchas de acopio internas o es enviado directamente a descortezado, para ser convertidas en astillas y enviarlas a una pila de almacenamiento. El descortezado se lleva a cabo en un equipo tipo tambor rotatorio (6-10 rpm). Este movimiento produce el choque entre sí de los rollizos y como resultado de esto la corteza se desprende luego de 15 a 25 minutos, dependiendo del tipo de madera. La corteza retirada es apilada y utilizada como combustible en calderas de poder. Libre de la corteza, el rollizo es reducido a astillas (astillador) y luego enviado a la pila de almacenamiento.

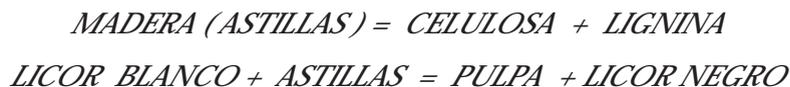
Figura N° 2: Preparación de Madera



### Cocción

La conversión de las astillas en Pulpa se realiza en un equipo llamado digestor. Los sistemas de cocción más utilizados corresponden a cocción continua y cocción discontinua (Batch). Normalmente la cocción continua se realiza en 1 digestor; la discontinua en un set de digestores en serie.

El proceso se puede resumir de la siguiente forma



El proceso se inicia con la alimentación de las astillas clasificadas, a un silo donde se calientan hasta temperaturas del orden de los 95 °C. Luego se impregnan con vapor, para retirar el aire ocluido dentro de las células de la madera y de esta forma facilitar el ingreso posterior del licor de cocción. Este licor de cocción, también conocido como licor blanco o lejía blanca, está compuesto por una mezcla de soda cáustica (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S).

El primer contacto de la madera con el licor de cocción se realiza en el impregnador de alta presión, que corresponde a una torre descendente en la cual la astilla permanece unos 30 minutos durante los cuales, y con ayuda de una elevada presión hidráulica, los reactivos difunden hacia el interior de la astilla. La temperatura en esta etapa es del orden de 115 a 125 °C.

Una vez terminada la impregnación a alta presión, la astilla es conducida hasta el digestor, lugar físico en el cual se lleva a cabo la cocción a lo largo de unas 5 horas. El Digestor es como una gran olla a presión con forma de cilindro, dentro de la cual las astillas se cuecen con el licor blanco a alta temperatura y presión. La función de la cocción, consiste en liberar las fibras de celulosas contenidas en las astillas, mediante la disolución de la lignina que las mantienen unidas.

En el digestor se puede distinguir tres zonas:

- Cocción en cocorriente: 1 hora
- Cocción en contracorriente: 1 hora
- Lavado en contracorriente: 3 horas

Durante estas etapas, el licor blanco disuelve y transforma la lignina en compuestos sulfonados, los cuales son retirados de la pulpa en la zona de lavado de alta temperatura generándose el Licor Negro. Continuamente, a través de las diversas secciones del digestor, se agregan y se retiran líquidos de cocción, y en la medida que la mezcla de astillas y licor va descendiendo dentro del cilindro, se va transformando en una pasta compuesta por fibras de celulosa, mientras que la lignina se retira disuelta en los líquidos de cocción en forma de licor negro.

Terminada la cocción, la pasta se lava para eliminar el resto de licor negro; luego pasa al clasificador de nudos para retirar las astillas que no alcanzaron una cocción completa. Los nudos son devueltos al digestor y las fibras son clasificadas y lavadas hasta obtener la celulosa kraft sin blanquear o cruda, de color café y que posee todavía altos niveles de lignina. La función principal de la etapa de clasificado y lavado, es retirar de la celulosa todo material extraño (piedras, arena y haces de fibras) y además los residuos de licor de cocción remanentes desde la etapa anterior.

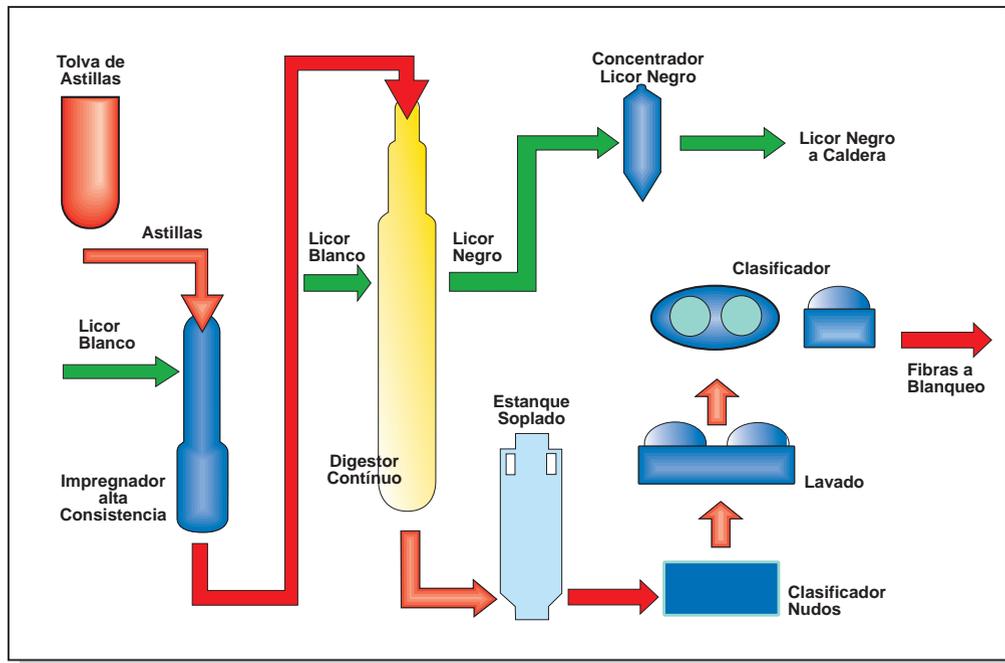
Adicionalmente a la cocción, con la finalidad de optimizar la extracción de lignina, se lleva a cabo la etapa de deslignificación con oxígeno. Terminada esta etapa, que dura unos 50 minutos, la pasta se vuelve a lavar para luego ser almacenada, como pulpa cruda o café, en una torre desde la cual es alimentada a las etapas posteriores del proceso. Normalmente esta torre tiene una capacidad para almacenar unas 8 hrs. de producción.

El licor negro o lejía negra es enviado a la planta de evaporadores para comenzar así la etapa de recuperación de reactivos.

El rendimiento promedio de la cocción es del orden de 47%, es decir, para producir una tonelada de celulosa cruda, es necesario cocer 2.1 toneladas de madera.

La Figura N° 3 presenta esquemáticamente la etapa de cocción que se realiza en un digestor continuo. En Chile, existen 5 líneas de fibra con digestores continuos y 3 con digestores batch.

Figura N° 3: Sistema de Cocción Continua



## Blanqueo

Esta etapa permite dar a la pulpa algunas características físicas y químicas deseables, especialmente blancura. Para esto es necesario remover y/o modificar algunos de los constituyentes de la pulpa sin blanquear. El blanqueo de la celulosa se puede lograr de dos formas:

- destruyendo los grupos coloreados, sin extraer la lignina que es su portadora, y
- extrayendo la lignina.

Junto a lo anterior, durante el proceso de blanqueo se persigue lograr:

- Estabilidad en el color logrado.
- Mantención de propiedades de resistencia mecánicas y físicas.

El efecto de los agentes blanqueantes es el siguiente:

- Cloro: reacciona con la lignina y la fragmenta. Presenta un bajo efecto sobre las Hemicelulosas y bajo condiciones controladas no ataca la fracción de celulosa.
- Dióxido de Cloro: oxida y extrae la lignina y sus derivados. Presenta un bajo efecto sobre la fracción celulósica y hemicelulósica.
- Soda Cáustica: solubiliza los derivados sustituidos y oxidados de la lignina. Bajo condiciones normales no produce efecto sobre la hemicelulosa, pero eventualmente podría degradarla y removerla. No presenta efecto sobre la celulosa.

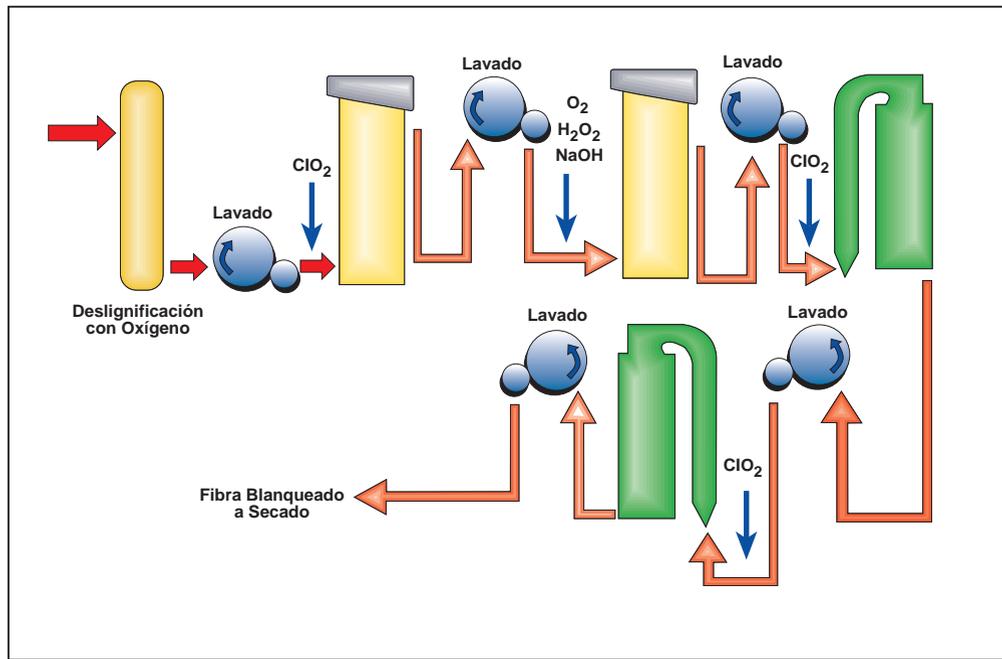
La pasta cruda, extraída desde la torre de almacenamiento, es lavada para facilitar la acción de los reactivos en la primera etapa de blanqueo. Dependiendo del tipo de madera y del producto que se desee obtener, hay distintas configuraciones para las etapas de blanqueo. Una de las típicas, para madera de coníferas, es la siguiente:

Etapa	Nombre	Reactivos Utilizados
C/D Do	Cloración	Cloro Gas y Dióxido de Cloro
Eop	Extracción Alcalina Oxidativa	Soda Cáustica, Oxígeno y Peróxido de Hidrógeno
D1	Dióxido 1	Dióxido de Cloro
D2	Dióxido 2	Dióxido de Cloro

Cada etapa opera bajo el mismo principio: a la pasta se le agrega el reactivo y la mezcla se conduce a una torre en la que se lleva a cabo la reacción; una vez terminada, la pasta se lava en un filtro presurizado para retirar el material generado y el reactivo residual. Después de lavada, la pulpa ingresa a la etapa siguiente, que también tiene una torre para que la reacción transcurra y un filtro de lavado. Terminado el blanqueo, la pulpa se almacena en una torre.

En Chile una de las 6 plantas produce solamente pulpa cruda.  
En la Figura N° 4 se presenta una secuencia típica de blanqueo

Figura N° 4: Blanqueo ECF (Libre de Cloro Elemental)



### Secado y embalado

Como última etapa de la etapa de producción se encuentra la máquina secadora de celulosa y la sección de embalaje. En esta área se produce solamente un proceso físico, que consiste en retirar el agua desde el producto utilizando medios mecánicos y térmicos.

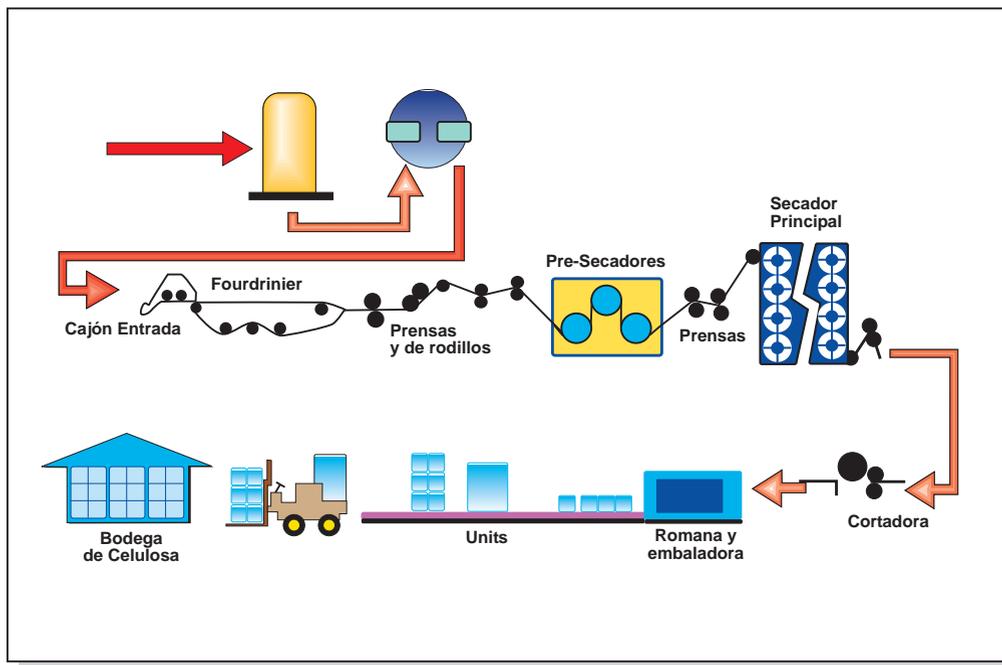
En forma previa se realiza una etapa de depuración para retirar cualquier objeto extraño que pudiera interferir en la calidad final del producto. La pulpa blanca es preparada para su secado diluyéndola hasta alcanzar una suspensión de 1%. Esta suspensión es distribuida uniformemente sobre el foudrinier, en el que se procede a extraer el exceso de agua mediante vacío. Aquí comienzan a producirse las primeras uniones entre las fibras de celulosa para formar una hoja; luego, esta hoja pasa por prensas de succión y de rodillos en donde se extrae gran cantidad de agua.

La hoja, que a esta altura posee una consistencia de aproximadamente 46% (contenido de celulosa) entra a los presecadores, grandes cilindros en cuyo interior circula vapor a alta temperatura. Luego, pasa a los secadores principales en cuyo interior existen diversos rodillos calientes que conducen la hoja a través de calentadores por convección y radiadores infrarrojos, a la salida de esta área, la hoja posee una consistencia de 87% seco.

Finalmente, la hoja es dimensionada en la cortadora quedando en forma de pliegos que se apilan en fardos, se presan para que ocupen menos volumen, se embalan y luego se pesan antes de guardarlos en las bodegas. También existe la posibilidad de enrollar la hoja de celulosa sin usar la cortadora.

Un esquema que resume esta etapa de la producción se muestra en la Figura N°5.

Figura N° 5: Secado y Embalado

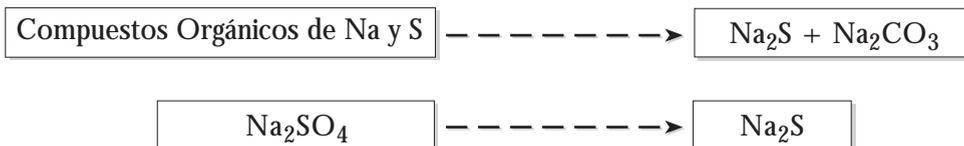


## Recuperación

Está constituida por las áreas de evaporadores, caldera recuperadora, caustificación, horno de cal, calderas auxiliares, tratamiento de agua y tratamiento de efluentes. Desde Preparación de madera, la corteza, el aserrín y las astillas subdimensionadas son transportadas y usadas como combustibles en la caldera de poder para generar vapor. En la planta de evaporadores se procesa el licor negro débil proveniente del digestor, para convertirlo en licor negro grueso. El licor negro a la salida del digestor continuo está compuesto principalmente de material orgánico disuelto (lignina) y sales residuales del licor blanco. Después de ser concentrado en los evaporadores, entra a la caldera recuperadora con una concentración de 60-70 %. Se quema la parte orgánica, produciendo la energía necesaria para generar vapor de alta presión, y las cenizas se recuperan para luego producir el licor verde.

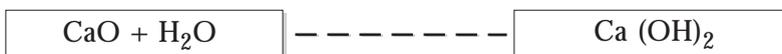
La caldera recuperadora es el equipo clave dentro del ciclo de recuperación de los reactivos del proceso. En ésta se utiliza como combustible el licor negro grueso, con lo cual se inicia la regeneración de los reactivos utilizados en el proceso de cocción. El vapor generado en las calderas recuperadora y de poder, pasa primero por un turbo

generador en el cual se genera energía eléctrica para los procesos de la planta; el vapor residual, a más baja presión y temperatura, es usado en diferentes áreas de la planta. Durante el quemado del licor se producen las siguientes reacciones:



El fundido obtenido de la caldera, está constituido por sulfuro de sodio, carbonato de sodio y una pequeña cantidad de sulfato de sodio. Este fundido es disuelto en agua dando origen al licor verde, el cual no es otra cosa que una solución de las sales de sodio contenidas en el fundido.

El licor verde proveniente desde la caldera recuperadora es conducido a un estanque clarificador en el cual se retira el sólido que puede ser arrastrado por el licor. Una vez clarificado el licor verde es llevado al apagador en el cual se agrega cal viva (CaO), que se apaga de la siguiente forma,



Una vez completa esta reacción comienza la etapa de caustificación, que no es otra cosa que permitir un tiempo de residencia suficiente para realizar en forma completa la siguiente reacción:

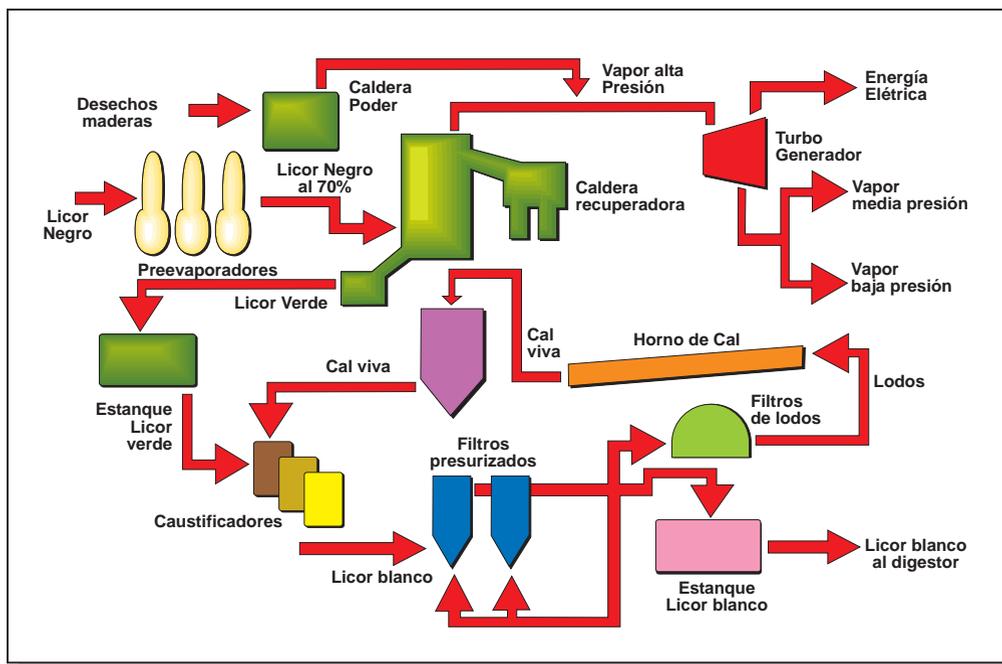


Una vez completada la reacción el licor resultante es la lejía blanca, la cual después de ser filtrada es utiliza en la cocción de astillas.

El carbonato de calcio generado como subproducto durante la caustificación, es denominado lodo y es llevado al horno de cal, en el cual es convertido nuevamente en cal viva.

El esquema que resume estos procesos se muestra en la Figura N° 6.

Figura N° 6: Recuperación



## II.- RECOLECCIÓN E INCINERACIÓN DE GASES TRS (Descripción de funcionamiento de equipos normados)

### II.1. Descripción del Proceso

#### Descripción general

El sistema GNC (gases no condensables) está diseñado para coleccionar, transportar e incinerar los gases no condensables provenientes del proceso de cocción de la madera.

El sistema recolecta los gases provenientes de 3 fuentes para su incineración: Digestor, preevaporadores y evaporadores. Adicionalmente, cuando se dispone de un sistema de limpieza de condensados sucios, se incorporan los vahos liberados desde el estanque de almacenamiento y desde el lavador de condensados.

Los GNC se recolectan y transportan al sistema de incineración, en vacío, por medio de un tendido de cañerías. Se incorporan al sistema a través de dispositivos especiales que facilitan su oxidación a compuestos inocuos e inodoros.

El sistema GNC está diseñado con equipos de acero inoxidable, resistentes a la corrosión, y con múltiples características de seguridad. Mecanismos de enclavamiento aseguran que todas las condiciones adecuadas de operación estén presentes antes que los gases comiencen a ser recolectados. Los enclavamientos detienen el sistema y desahogan los gases a la atmósfera si ocurre alguna condición anormal cuando están siendo recolectados. Cercanos a los sistemas de incineración, los venteos disponen de antorchas para mitigar los efectos de los desahogos.

Puesto que los gases GNC son inflamables, el sistema tiene varias características diseñadas para prevenir una ignición o minimizar cualquier daño potencial. Estas características incluyen: detenedores de llamas, que detienen el flujo de una inflamación a través de las cañerías; discos de ruptura, que permiten aliviar la presión consecuencia de una inflamación y sistemas de alarma de temperatura para detectar el retroceso de la llama desde el mecanismo de incineración. Además, todas las válvulas, controladas a distancia, están diseñadas para retornar a una posición mecánicamente segura, tal que los GNC sean desahogados a la atmósfera en el caso de una falla en el sistema eléctrico o neumático, que signifique pérdida del control.

## B. Las fuentes

Los gases de las fuentes 1-3 que aparecen más adelante son recolectados en una sola corriente común. Un eyector a chorro de vapor entrega la fuerza motriz para transportarlos al lugar de incineración.

Las condiciones aproximadas de las fuentes son las siguientes:

Fuente	Temperatura, °C
1. GNC del evaporador	40
2. GNC del pre-evaporador	40
3. GNC del digestor	30

## C. Aspectos de seguridad

### Toxicidad

Los gases transportados son tóxicos y letales. Su inhalación puede producir daño físico. Es necesario tener extremo cuidado frente a cualquier filtración y las líneas deben purgarse antes de ser desconectadas para mantención o por otras razones. Precauciones normales para gases tóxicos deben ser empleadas cuando el sistema está operando o cuando se está manteniendo.

### Inflamabilidad

Los gases son extremadamente inflamables. El sistema considera:

- transportarlos con aire insuficiente para soportar una combustión. Las filtraciones deben ser reparadas de inmediato.

- ▶ sistema de enclavamiento eléctrico para posición segura de válvulas automáticas (desahogo a la atmósfera).
- ▶ Sistema de alarmas.
- ▶ Atrapallamas para bloquear la propagación de las llamas disipando el calor de combustión y rompiendo el frente de choque de la llama.
- ▶ Discos de ruptura para desahogar a la atmósfera presiones > 0,7 bar.
- ▶ Alarma contra retroceso de llama desde el mecanismo de incineración.

## Equipos

Cañerías, válvulas automáticas y de corte manual, detenedores de llama, discos de ruptura, eyector a chorro de vapor, controladores, sistema de alarmas (baja presión de vapor a eyector, bajo flujo de vapor a eyector, bajo flujo de GNC, alta presión en las cañerías, pérdida de llama en mecanismo de incineración, retroceso de llama), eliminador de humedad, rompe vacío, antorcha, instrumentos (medidor de flujo, presión, temperatura, vacío), mecanismos para retirar condensados.

## Puesta En Marcha

El sistema se pone en marcha después que todas las fuentes están operando normalmente. Durante ese lapso de tiempo, cada una de las fuentes se desahoga a la atmósfera, manteniéndose las válvulas manuales de corte cerradas hacia el mecanismo de incineración.

Una vez estabilizada la operación del mecanismo de incineración, encendidas las antorchas y operando el eyector de vapor, se comienza a recolectar los gases abriendo las válvulas automáticas respectivas. Desahogar en primera instancia a través de la antorcha y luego introducir en sistema de incineración.

## Operación Continua

Una vez que el sistema está operando requiere atención rutinaria al funcionamiento de las válvulas, controladores, control de llama y alarma de retroceso.

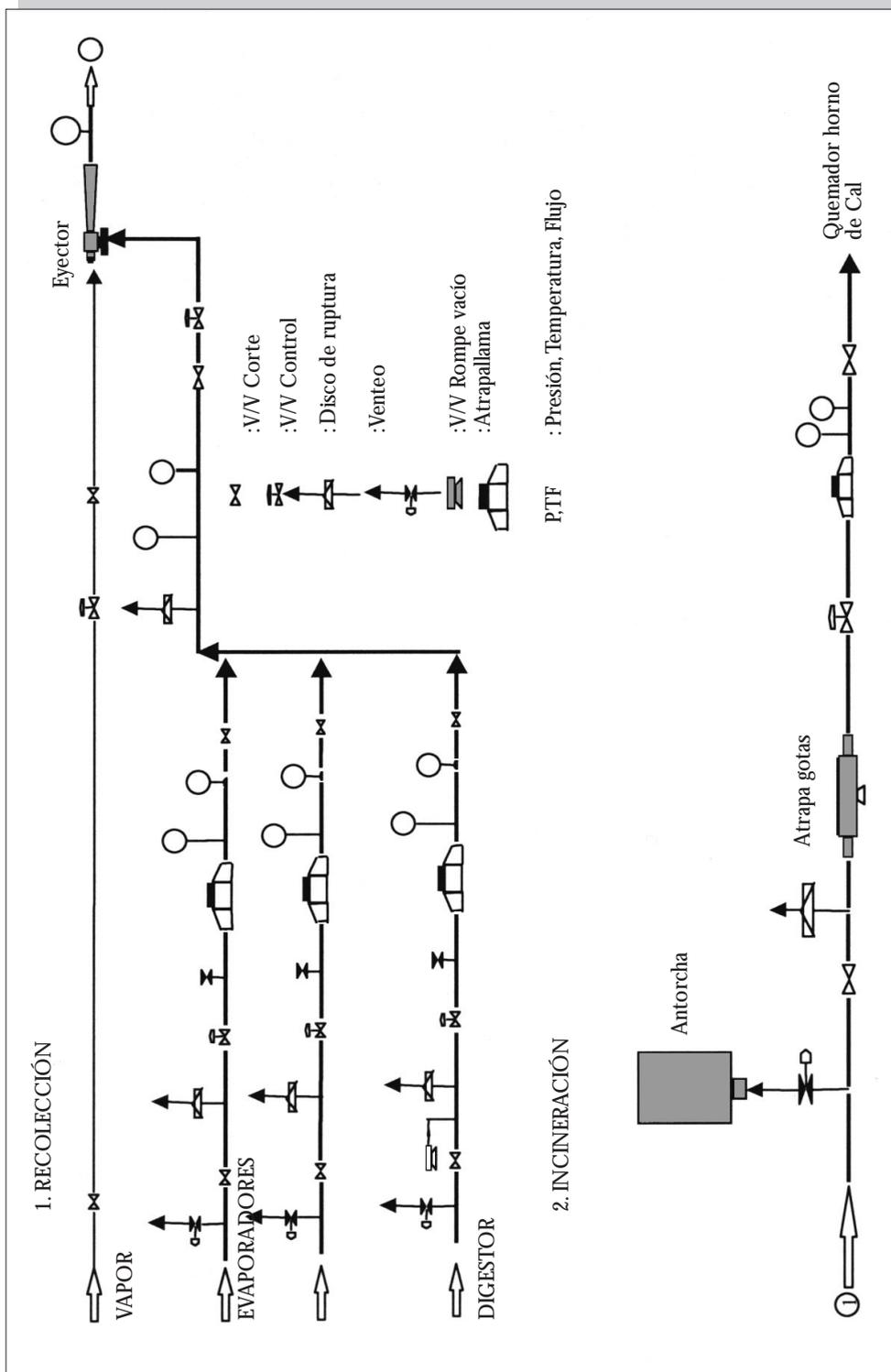
## Emergencias Y Detención

Todas las emergencias, ya sea por condiciones propias del sistema GNC o por inestabilidad en las fuentes, generarán desahogos automáticos de las fuentes a la atmósfera. Por acción del operador, una vez superada la condición, los gases son recolectados nuevamente y derivados al mecanismo de incineración.

La detención del sistema sigue, en líneas generales, el proceso inverso al de la partida. Es decir, primero desahogar a la atmósfera y luego desconectar el sistema de vacío.

# CROQUIS DE UN SISTEMA TÍPICO

SISTEMA GASES TRS (CONFIGURACIÓN TÍPICA)



## II.2.- Descripción Caldera Recuperadora, Horno De Cal

### 1. Caldera Recuperadora

La caldera recuperadora es la parte principal del proceso Kraft y tiene las siguientes funciones:

Quemar los constituyentes orgánicos del licor negro concentrado (normalmente con 70% de sólidos) proveniente del área de evaporadores, con una eficiencia máxima de combustión.

Suministrar calor para la generación de vapor.

Reducir los compuestos oxidados de azufre a sulfuro.

Recuperar los productos químicos orgánicos del fundido (material sólido que se deposita en el fondo de la caldera, llamado lecho de combustión).

Producto de la combustión del licor negro concentrado, se genera licor verde (parte inorgánica del licor negro), el que está constituido principalmente por carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y sulfuro de sodio (NaS). Este licor verde se envía al área de caustificación, para obtener finalmente el licor blanco de cocción.

Con la incorporación de tecnologías de evaporación por contacto indirecto, como última etapa de evaporación del licor negro previo a su ingreso a la caldera, se asegura niveles muy bajos de emisiones de gases TRS.

Las variables operacionales principales relacionadas con la combustión en la caldera, corresponden al control de: a) flujo y concentración del licor negro, b) flujo, presión y temperatura del aire primario y secundario, c) flujo y presión del aire terciario y d) contenido de oxígeno y monóxido de carbono en los gases de combustión. El exceso de oxígeno es necesario para asegurar una combustión completa.

### 2. Horno De Cal

El Horno de cal es un equipo que trabaja a altas temperaturas, cuya función es regenerar el óxido de calcio (CaO) a partir de lodos del área de caustificación, de acuerdo a la reacción:  $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Los lodos de cal húmedos se alimentan en el extremo alto del horno (pendiente normal de diseño entre 2 a 4 cm por metro de longitud del horno) y la fase sólida se mueve en contracorriente respecto del flujo de gases calientes a medida que el horno gira.

Como combustible se utiliza petróleo y, al igual que en todos los equipos de combustión, es necesario ingresar aire al sistema para que se produzca la reacción.

Con respecto a la generación de gases TRS en estos equipos, el aporte de azufre para la formación de estos compuestos proviene del combustible y de los lodos que se calcinan. Manteniendo una relación óptima entre combustible/aire, excesos adecuados de oxígeno y un eficiente lavado de los lodos se puede asegurar bajos niveles de emisiones de gases TRS.

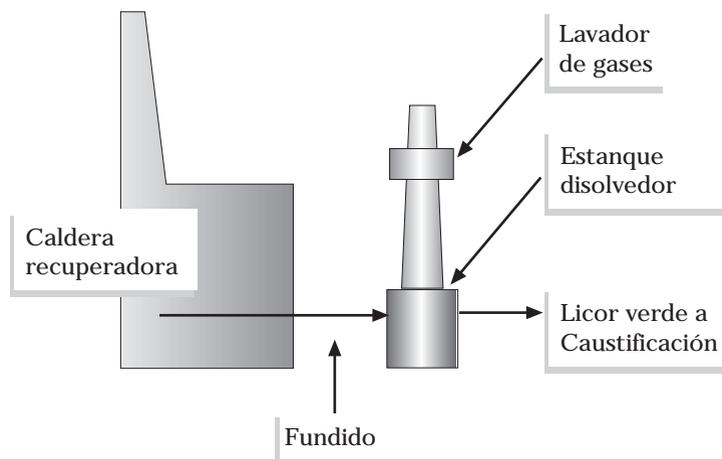
Las variables operacionales principales relacionadas con la calcinación en el horno, corresponden al control de: a) flujo de alimentación de lodos al horno, b) flujos de aire, c) flujo y temperatura de combustible, d) velocidad del horno y e) contenido de oxígeno y monóxido de carbono en los gases de combustión. El exceso de oxígeno es necesario para asegurar una combustión completa.

### II.3.- Estanque Disolvedor

El estanque disolvedor es un equipo que está ubicado en el piso de la caldera recuperadora. Su función es mezclar y disolver el fundido producido en la caldera recuperadora, para generar licor verde.

El fundido corresponde a la fracción inorgánica contenida en el licor negro que se combustiona en la caldera recuperadora.

Generalmente los estanques disolvedores disponen en su parte superior de un lavador de gases (scrubber) que operan con duchas en contracorriente para lavar los gases.



### III.- TEXTO DE LA NORMA

#### Visto:

Lo dispuesto en los artículos 19 N° 8 y 32 N° 8 de la Constitución Política; lo dispuesto en la Ley N° 19.300 de Bases Generales del Medio Ambiente; el Decreto Supremo N° 93 de 1995, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia; El acuerdo N° 117 de 6 de agosto de 1999, del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente; Las resoluciones exentas N°s 414 y 022 de 12 de mayo de 1998 y 15 de enero de 1999, respectivamente, de la Comisión Nacional del Medio Ambiente; y la Resolución N° 520 de 1996, de la Contraloría General de la República y

#### Considerandos:

1. Que de acuerdo con lo prescrito en la Ley N° 19.300, es deber del Estado dictar normas, tanto de calidad como de emisión, que regulen la presencia de contaminantes en el medio ambiente, con el fin de prevenir que éstos puedan significar o representar, por sus niveles, concentraciones o períodos de tiempo, un riesgo para la salud de las personas, la calidad de vida de la población, la preservación de la naturaleza o la conservación del patrimonio ambiental.

2. Que, actualmente, en las regiones Séptima del Maule, Octava del Bio Bio y Novena de la Araucanía, existen establecimientos industriales que producen celulosa, utilizando un proceso denominado Kraft o al Sulfato, que, atendidas las características propias de su desarrollo productivo, generan malos olores, los que son percibidos por la población.

3. Que, la producción de celulosa mediante el proceso al sulfato ha alcanzado un volumen cercano a los dos millones de toneladas al año. Se proyecta que en unos cinco años esta cifra se acercará a los tres millones de toneladas anuales, no sólo por el hecho que los establecimientos existentes optimizarán sus procesos productivos, sino que también porque en los próximos años se instalarán nuevos establecimientos que elaborarán celulosa mediante dicho proceso.

Los compuestos que originan malos olores se conocen en conjunto con el nombre de TRS (sigla en inglés de Total Reduced Sulphur). Estos gases contienen azufre en su estado reducido después de haber reaccionado con la madera, que es la materia prima del referido proceso industrial.

4. Que, la Organización Mundial de la Salud ha definido la salud como "el estado de completo bienestar físico, mental y social, y no solamente la ausencia de afecciones o enfermedades; que es un derecho humano fundamental y que el logro del grado más alto posible de salud es un objetivo social sumamente importante en todo el mundo, cuya realización exige la intervención de muchos otros sectores sociales y económicos, además del de la salud". De esta manera, con la presente norma se busca incorporar este concepto en la actividad productiva descrita anteriormente.

5. Que, por otra parte, la percepción de olores molestos afecta el bienestar y la calidad de vida de las personas, preocupación central de la Política Ambiental para el Desarrollo Sustentable del Gobierno.

Además del impacto que producen los olores en la calidad de vida de las personas, es evidente que generan también efectos económicos negativos para actividades tales como la recreación y el turismo, incidiendo también en el valor de los inmuebles dentro de las zonas impactadas. Externalidades estas necesarias de internalizar por los agentes que las provocan.

6. Que es imprescindible generar instrumentos de regulación directa que tiendan a disminuir la emisión de sustancias que causan malos olores, reconociendo que las más modernas tecnologías de abatimiento existentes y probadas en el mundo no han logrado eliminar completamente el problema.

Uno de los instrumentos de prevención de la contaminación o de sus efectos que se contemplan en la Ley 19.300, son las normas de emisión, conforme lo señala el Artículo 33 del Decreto Supremo N°93, de 1995, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia.

7. Que para la elaboración de esta norma, se han seguido las etapas y procedimientos establecidos en el Decreto supremo N° 93 ya citado, e iniciado por resoluciones exentas N° 414 y 22 de 12 de mayo de 1998 y 15 de enero de 1999, acompañándose estudios científicos, informes y otros antecedentes, los que debidamente agregados al expediente respectivo, han permitido concluir que es necesario minimizar la percepción de malos olores provenientes de la fabricación de pulpa sulfatada, mediante el control de la emisión de gases TRS.

8. Finalmente, de su aplicación se espera, minimizar la percepción de olores ofensivos por la comunidad aledaña o circundante a los establecimientos existentes y a los que en el futuro se emplacen.

## TÍTULO PRIMERO:

### Disposiciones Generales

#### Artículo 1°

Establécese, para todo el territorio nacional, la Norma de Emisión Para Olores Molestos (Compuestos Sulfuro de Hidrógeno y Mercaptanos: Gases TRS) asociados a la Fabricación de Pulpa Sulfatada.

Su objetivo es prevenir y regular la producción de olores molestos mediante el control de la emisión de gases TRS provenientes de la fabricación de celulosa mediante el proceso Kraft.

## Artículo 2º

Para los efectos de este decreto, se entenderá por:

a) Proceso de producción de celulosa al sulfato:

Conjunto de fases sucesivas de carácter industrial del cual se elabora celulosa cociendo la madera en una solución de Soda Cáustica y Sulfuro de Sodio a alta temperatura y presión. También es parte de este proceso la regeneración de los químicos de la cocción a través de un proceso de recuperación.

b) Gases TRS:

Corresponde a la sigla inglesa de Total Reduced Sulphur, y con él se representan los compuestos organosulfurados formados durante la etapa de cocción de la madera en el proceso de producción de celulosa Kraft. Principalmente son metil- mercaptano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo y ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno.

c) Equipos emisores de gases TRS:

Son calderas recuperadoras, hornos de cal y estanques disolvedores de licor verde.

d) Equipos de combustión de gases TRS:

Son aquellos en virtud de los cuales los gases TRS se oxidan a dióxido de azufre, dióxido de carbono y agua a través de la combustión. Los equipos usados para estos fines pueden ser: hornos de cal, calderas de poder, incineradores, calderas recuperadoras.

e) Caldera Recuperadora:

Aquella en que se combustiona el Licor Negro concentrado que contiene mayoritariamente lignina separada de la madera en el proceso de cocción.

f) Horno de Cal:

Aquel de carácter rotatorio en el que se calcinan lodos de carbonato de calcio que se generan en el proceso de recuperación de productos químicos por caustificación de Licor Verde, el que se produce a partir de las cenizas de la Caldera Recuperadora.

g) Digestores:

Equipos donde se realiza la cocción de la madera con los aditivos químicos propios del proceso de pulpaje.

h) Evaporadores:

Equipos donde se concentra el Licor Negro proveniente del lavado de la pulpa para ser luego combustionado en la Caldera Recuperadora.

i) Licor Negro :

Líquido residual proveniente del lavado y separación de la pulpa cocida, que es almacenado para posteriormente ser concentrado en evaporadores y usado como combustible en la Caldera Recuperadora.

j) Licor Verde:

Solución diluida de carbonato de sodio y sulfuro de sodio, de color verde, que se forma al disolverse las cenizas fundidas provenientes de la Caldera Recuperadora en el Estanque Disolvedor de Licor Verde.

k) Caldera de Poder:

Equipo de combustión, preferentemente de residuos forestales, cuya función es proveer de vapor adicional para el proceso de fabricación de celulosa. Excepcionalmente puede utilizarse para la combustión de gases TRS.

l) Incineradores:

Equipos en los que los gases TRS son quemados y que aseguran condiciones mínimas de temperatura y tiempo de residencia (0.5 segundos) que garantizan su oxidación a dióxido de azufre.

m) Estanque Disolvedor de Licor Verde:

Recipiente en el cual se reciben las cenizas fundidas que salen de la Caldera Recuperadora, obteniéndose el Licor Verde.

n) Sistema de recolección y tratamiento:

Conjunto de mecanismos y dispositivos por medio de los cuales se recolecta, concentra y seca los gases TRS desde digestores y evaporadores y stripping de condensados, acondicionándolos para que sean conducidos a los equipos de combustión.

ñ) Establecimiento:

Unidad productiva de celulosa que utiliza el proceso Kraft o al sulfato y que emite gases TRS provenientes de equipos que los emiten y/o combustionan.

o) Establecimiento existente :

Aquel que a la fecha de entrada en vigencia de este decreto, se encuentre en operación.

p) Establecimiento Nuevo:

Aquel que inicia operaciones con posterioridad a la entrada en vigencia del presente decreto.

q) Plan de Cumplimiento:

Documento presentado por el titular de un establecimiento ante el Servicio de Salud competente, que contiene el conjunto de acciones a desarrollar, los recursos a utilizar y los plazos de cumplimiento del presente decreto.

r) Plan de Monitoreo:

Documento presentado por el titular de un establecimiento ante el Servicio de Salud competente, que contiene el conjunto de acciones a desarrollar para el cumplimiento de los requerimientos de monitoreo y medición del presente decreto.

s) Informe:

Documento presentado por el titular del establecimiento, que contiene información relevante respecto de:

1. Los equipos regulados y de las emisiones de gases TRS;
2. Los equipos de medición y,
3. Tallas del equipo de medición.

t) Sistema de Medición Continua:

Equipamiento utilizado para muestrear, acondicionar, analizar y proveer un registro permanente y continuo en el tiempo de emisiones de gases TRS.

u) Sistema de Medición Discreta:

Equipamiento utilizado para muestrear, acondicionar, analizar y proveer un registro discontinuo en el tiempo de emisiones de gases TRS.

v) Percentil:

Corresponde al valor "q" calculado a partir de los valores efectivamente medidos, redondeados al ppmv más próximo. Todos los valores se anotarán en una lista establecida por orden creciente para cada equipo.

El percentil será el valor del elemento de orden "k", para el que "k" se calculará por medio de la siguiente fórmula :

$k = q \times n$ , donde "q" = 0.98 para el Percentil 98, y "n" corresponde al número de valores efectivamente medidos. El valor "k" se redondeará al número entero más próximo.

w) ppmv:

Unidad de medida de concentración correspondiente a una parte por millón en volumen.

x) Titular:

Persona natural o jurídica propietaria de un establecimiento o su representante debidamente autorizado.

y) Venteo:

Descarga directa a la atmósfera de gases TRS, provenientes de digestores y evaporadores, sea en forma independiente o conjunta.

## TÍTULO SEGUNDO: Cantidades Máximas de Gases TRS Permitidas en el efluente

### Artículo 3º

En el caso de los equipos Caldera Recuperadora y Horno de Cal, se considerará sobrepasada la norma de emisión de gases TRS cuando el Percentil 98 de los valores promedios de 24 horas registrados durante un período anual con un sistema de medición continua en alguno de los equipos emisores, sea mayor a lo indicado en la Tabla N°1.

En el caso del equipo Estanque Disolvedor de Licor Verde, se considerará sobrepasada la norma de emisión de gases TRS cuando el Percentil 95 de los valores registrados durante un periodo anual, sea mayor a lo indicado en la Tabla N°1.

Tabla N°1: Cantidad máxima permitida de gases TRS en los equipos en los cuales se emiten: corregido al 8 % de oxígeno y en base seca.

Equipo Emisor	Concentración en ppmv de H <sub>2</sub> S
Caldera Recuperadora	5 ppmv
Horno de Cal	20 ppmv
Estanque Disolvedor de Licor Verde	16.8 mg/kg de sólidos secos

Las condiciones estándar a considerar en esta norma serán 25 ° C y 1 atmósfera.

### 4.1.3. TÍTULO TERCERO.

Metodología de Medición y Control de la Norma

Párrafo 1º : De la Metodología

### Artículo 4º

La metodología de medición de referencia para los gases TRS será el Método 16 A de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA): Determinación de Emisiones de Azufre Reducido Total de Fuentes Estacionarias.

El Servicio de Salud respectivo, mediante resolución fundada, deberá aprobar el sistema particular de medición en cada establecimiento. Para ello deberá considerar el Plan de Monitoreo presentado por el titular del establecimiento, que indicará las especificaciones del o los equipos particulares de medición propuestos y la equivalencia entre sus mediciones y las del método de medición de referencia.

Párrafo 2º: Plazos y niveles programados de cumplimiento de la norma.

#### Artículo 5º

Los establecimientos nuevos deberán cumplir con los requisitos de emisión establecidos en el artículo 3º, antes del cumplimiento de 9 meses contados desde el inicio de operaciones. No obstante lo anterior, deberán informar trimestralmente desde el inicio de operaciones al Servicio de Salud competente, los valores de los contaminantes monitoreados objeto del presente decreto.

#### Artículo 6º

Los establecimientos existentes deberán entregar antes de los 12 meses siguientes a la entrada en vigencia del presente decreto, al Servicio de Salud competente, un Plan de Cumplimiento estructurado sobre la base de los resultados de mediciones discretas realizadas durante un periodo igual o superior a 6 meses. Dicho Plan deberá considerar un lapso no superior a 36 meses contados desde la fecha de su entrega, para satisfacer las condiciones indicadas en el artículo 3º.

A partir de la fecha de entrega del Plan, y mientras no entre en operación el Plan de monitoreo a que se refiere el inciso siguiente, deberán informar en forma periódica al Servicio de Salud competente, de conformidad a lo señalado en el párrafo 6º de este Título, los resultados obtenidos mediante mediciones discretas sobre los equipos Caldera Recuperadora y Horno de Cal (mediciones mensuales de gases TRS, reporte trimestral), Estanque Disolvedor de Licor Verde (mediciones al menos anuales de gases TRS, reporte anual), y si corresponde Caldera de Poder e Incinerador (medición continua de temperatura, reporte trimestral).

Los establecimientos existentes deberán presentar dentro de los 42 meses siguientes a la entrada en vigencia del presente decreto, un Plan de Monitoreo que contemple la instalación y operación de un sistema de medición según se indica en el Artículo 7º del presente decreto. Dicho Plan deberá considerar un lapso no superior a 8 meses contados desde la fecha de su entrega para la operación definitiva de dicho sistema.

Aquellos establecimientos cuyos equipos emisores de gases TRS entraron en operación con anterioridad al año 1975 inclusive, deberán cumplir, para dichos equipos, con los requisitos de emisión indicados en el artículo 3º, en un plazo máximo de 144 meses contados desde la fecha de entrada en vigencia del presente decreto. Para dichos equipos, los establecimientos existentes deberán presentar antes del inicio del mes 7 de vigencia del decreto, un Plan de Monitoreo que contemple la instalación y operación de un sistema de medición discreta. Dicho Plan deberá considerar un lapso no superior a 8 meses contados desde la fecha de su entrega para su operación definitiva. A partir de esa fecha, deberán informar en forma periódica al Servicio de Salud competente, de conformidad a lo señalado en el párrafo 6º de este Título, los resultados obtenidos mediante mediciones discretas sobre los equipos que correspondiere, de acuerdo al siguiente detalle: Caldera Recuperadora y Horno de Cal (mediciones mensuales de

gases TRS, reporte trimestral), Estanque Disolvedor de Licor Verde (mediciones al menos anuales de gases TRS, reporte anual), y si corresponde Caldera de Poder e Incinerador (medición continua de temperatura, reporte trimestral).

Estos mismos establecimientos, para aquellos equipos emisores de gases TRS o de combustión que entraron en operación con posterioridad al año 1975, deberán ajustarse a lo indicado en el inciso primero.

### Párrafo 3° : Sistema de Medición

#### Artículo 7°

Para los establecimientos nuevos y los establecimientos existentes, una vez que les corresponda empezar a cumplir los valores indicados en la Tabla N°1, el sistema de medición será el que se indica a continuación:

- a. Caldera Recuperadora y Horno de Cal: medición de gases TRS en forma continua;
- b. Estanque Disolvedor de Licor Verde: medición de gases TRS en forma discreta, al menos una medición al año.

Para efectos de este decreto, una medición de gases TRS en forma discreta se considerará válida si se realiza por un período de al menos 4 horas seguidas.

### Párrafo 4°: Sistema de recolección y tratamiento de gases

#### Artículo 8°

Los establecimientos nuevos deberán contar para cada uno de sus procesos de producción de celulosa al sulfato, con un sistema de recolección y tratamiento de gases TRS en operación y un sistema de medición de tipo continuo, al momento de iniciar operaciones.

#### Artículo 9°

Los establecimientos existentes que no cuenten, para cada uno de sus procesos de producción de celulosa al sulfato, con un sistema de recolección y tratamiento de gases TRS, deberán implementarlo, presentando al Servicio de Salud competente un Plan de Cumplimiento, antes de 6 meses desde la entrada en vigencia del presente decreto. El sistema de recolección y tratamiento de gases TRS deberá estar en operación en un plazo no superior a 75 meses contados desde la entrada en vigencia del presente decreto. A partir de la fecha de entrada en operación de dicho sistema, comenzarán a contabilizarse 9 meses de modo que al inicio del mes 10, tal como se indica en el inciso tercero del artículo 10°, dichos establecimientos cumplan la Tabla N°2.

En el caso que los equipos Caldera de Poder o Incinerador sean utilizados para combustión de los gases provenientes de un sistema de recolección y tratamiento de gases TRS, éstos deberán operar a una temperatura de régimen igual o superior a 650 °C. La medición de temperatura se realizará en forma continua. En el caso que existieren

eventos en que durante su operación dicha temperatura disminuyera bajo los 650°C, tales eventos no podrán durar más de 5 minutos en forma continuada.

Párrafo 5º: Venteos directos de gases TRS al ambiente

#### Artículo 10

A través de la regulación del porcentaje de funcionamiento del sistema de combustión, se reducirán gradualmente las emisiones directas de gases TRS a la atmósfera.

Las Condiciones de Funcionamiento del Sistema de Combustión de TRS serán las que se señalan en la Tabla N°2. Para aquellos establecimientos que cuenten con Sistema de Combustión de TRS instalado, el periodo de cumplimiento señalado en la tabla N°2 comenzará al inicio del mes 10 desde la entrada en vigencia del presente decreto. No obstante lo anterior, deberán informar trimestralmente al Servicio de Salud competente el porcentaje de funcionamiento del sistema de combustión durante los primeros 9 meses.

En aquellos establecimientos existentes que no cuenten con un sistema de recolección y tratamiento de gases TRS a la entrada en vigencia del presente decreto, el primer período correspondiente a la Tabla N°2, comenzará al inicio del mes 10, contado desde que entre en operación dicho sistema. No obstante lo anterior, deberán informar trimestralmente al Servicio de Salud competente el porcentaje de funcionamiento del sistema de combustión desde su entrada en operaciones.

Para efectos del cálculo del porcentaje de funcionamiento del Sistema de Combustión de TRS, no se considerarán los períodos en que por cualquier razón la planta no se encuentre en funcionamiento. No obstante lo anterior, deberá indicarse en los informes respectivos el tiempo de duración de estos períodos.

Tabla N° 2: Condiciones de Funcionamiento del Sistema de Combustión de TRS.

6 Período	6 Condición de Cumplimiento
Trimestre 1	Cumplimiento anual de funcionamiento de Sistema de Combustión igual o superior al 98 %.
Trimestre 2	
Trimestre 3	
Trimestre 4	
Trimestre 5	Cumplimiento semestral de funcionamiento del Sistema de Combustión igual o superior a 98 %.
Trimestre 6	
Trimestre 7	Cumplimiento semestral de funcionamiento del Sistema de Combustión igual o superior a 98 %
Trimestre 8	
A partir del trimestre 9 en adelante	Cumplimiento mensual de funcionamiento del Sistema de Combustión igual o superior a 98 %.

#### Párrafo 6º: Entrega de Informes

#### Artículo 11

La información solicitada a los establecimientos de conformidad al presente decreto, deberá entregarse, cada tres meses, al Servicio de Salud correspondiente, utilizando para ello los siguientes formatos:

##### a. Identificación del Establecimiento.

Datos del monitor discreto:

Nombre del establecimiento:	Período informado:
Nombre de Fantasía:	Razón social:
Domicilio:	Teléfono:

##### b. Identificación de los equipos emisores de gases TRS del establecimiento.

Unidad de proceso	Modelo	Año de fabricación
Caldera Recuperadora		
Horno de Cal		
Digestor		
Estanque Disolvedor de Licor Verde		

c. Condiciones de operación de cada equipo emisor.

	UNIDAD DE PROCESO				
	Caldera Recup.	Caldera de poder	Horno de Cal	Estanque Disolvedor	Incinerador
Fecha de instalación de la fuente					
Capacidad de producción instalada según diseño.					
Capacidad de producción máxima utilizada en el año.					
Tipo de combustible que utiliza la unidad de proceso.					

d. Datos emisión Discreta de gases TRS.

Datos del monitor discreto:

Identificación laboratorio de medición y análisis			
Razón social		RUT	
Fecha		Nº folio interno de actividad de control	

Equipo emisor			
Método de muestreo			
Equipo de control			
Ubicación punto de muestreo			
Número de corrida			
Medición continua		Sí	No

Otras observaciones:

	UNIDAD DE PROCESO				
	Caldera Recup.	Horno de Cal	Estanque Disolvedor	Caldera de poder	Incinerador
Emisión horaria (kg H <sub>2</sub> S/hr)					
Caudal de gases (m <sup>3</sup> /hr)					
Temperatura gases de salida (C)					
Tiempo de Residencia (seg)					
Promedio concentración medida (ppmv, mg/m <sup>3</sup> )					
Promedio concentración corregida, 8% ó 10% exceso de O <sub>2</sub>					
Desviación estándar					

e. Datos Emisión Continua de gases TRS.

Datos del monitor continuo:

Límite de emisión	
Fabricante del monitor	
Número del modelo	Número de serie
Tiempo total de operación en el período informado	

Datos de ocurrencia de exceso de emisión de monitoreo de emisión continuo.

Período exceso emisión		Valor promedio de emisiones durante el exceso	Razones para excesos de emisión	Acciones correctivas
Fecha (día/mes/año)	Tiempo (hr)			
	Inicio			

Firma del titular.

Las capacidades se expresarán en la unidad representativa del proceso o actividad.

Los formatos señalados en las letras a, b, c deberán ser presentados sólo una vez y se actualizarán si la empresa realiza modificaciones en los ítemes establecidos en el formato general de informe.

Al final del cuarto trimestre, de cada año, en conjunto con el informe trimestral, se deberá entregar un consolidado con la información de los últimos 4 trimestres.

#### 4.1.4. TÍTULO CUARTO

De la Fiscalización y Vigencia

Artículo 12.

La fiscalización de la presente norma corresponderá a los Servicios de Salud en cuyo territorio se encuentren emplazados los establecimientos regulados por este Decreto, conforme a sus atribuciones.

En la Región Metropolitana, dicha facultad corresponderá al Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente.

En virtud de lo dispuesto en el artículo 5º, inciso 2º de la Ley N° 18.695, Orgánica Constitucional de Municipalidades, los municipios en cuya comuna se encuentren emplazados establecimientos regulados por este decreto, podrán colaborar en la fiscalización de su cumplimiento, ya sea directamente o en virtud de convenios celebrados al efecto con los Servicios de Salud competentes. Lo anteriores, sin perjuicio de lo previsto en el Artículo 65 de la Ley N° 19300, Bases Generales del Medio Ambiente.

#### Artículo 13.

El presente decreto entrará en vigencia 30 días después de su publicación en el Diario Oficial.

### 7 GLOSARIO.

#### *Compuestos TRS*

Compuestos organosulfurados formados en la etapa de cocción de la madera en el proceso al sulfato. La sigla TRS proviene de; inglés Total Reduced Sulphur. Los principales compuestos son Metil Mercaptano, CH<sub>3</sub>-SH, Sulfuro de Dimetilo, CH<sub>3</sub>-SH-CH<sub>3</sub>, Disulfuro de Dimetilo, CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>, y Acido Sulhídrico H<sub>2</sub>S.

#### *NCG*

Sigla del inglés "Non Condensable Gases", son aquellos que no son atrapados en los condensadores de vapores y gases y que finalmente son enviados a la atmósfera, dentro de los cuales están los TRS.

#### *Olor / mal olor*

Sensación derivada del estímulo que compuestos presentes en el aire ambiente ejercen sobre el órgano olfativo humano. A sus características, placenteras o desagradables, se debe la calificación de buen o mal olor con que las personas se refieren a los ambientes respectivos.

#### *Establecimiento emisor*

Es el establecimiento industrial donde se produce celulosa, utilizando el Proceso Kraft o al sulfato, siendo éste el objeto de la actividad o utilizándose para generar otros, que descarga gases TRS a la atmósfera como resultado de su proceso.

#### *Proceso Kraft*

Proceso industrial que elabora celulosa cociendo madera en una solución de Soda Caústica (NaOH) y Sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S) a alta temperatura y presión. La regeneración de los químicos de la cocción a través de un proceso de recuperación también es parte de este proceso.

### *Emisiones Continuas Puntuales*

Son las provenientes de la Caldera de Recuperación Química, del Horno de Cal, del Estanque Disolvedor de Licor Verde y de los sistemas de recolección y tratamiento de emisiones TRS existentes como incineradores, scrubbers, caldera de poder y otros. Se trata de emisiones que se liberan a la atmósfera a alta elevación, temperatura y velocidad.

### *Emisiones Continuas Misceláneas*

Corresponden a las emisiones no controladas provenientes de los lavadores de pulpa, de los clasificadores de pulpa (knotters), del estanque de soplado del digestor, etc. Se trata de emisiones que se liberan a la atmósfera a baja altura, temperatura y velocidad.

### *Emisiones Esporádicas*

Son venteos directos a la atmósfera provenientes de digestores y evaporadores (en forma independiente o en conjunto).

### *Caldera Recuperadora (Recovery furnace)*

Caldera en la que se quema la lignina separada de la madera en el proceso de cocción. Las cenizas resultantes de esta combustión, que contienen los productos químicos, son disueltas generando el Licor Verde desde donde son recuperados posteriormente.

### *Horno de Cal (lime kiln)*

Horno rotatorio en el que se calcinan lodos de carbonato de calcio que se generan en el proceso de recuperación de productos químicos desde el Licor Verde proveniente de la Caldera Recuperadora. Genera óxido de calcio, el que es disuelto en el Licor Verde para generar el licor de cocción.

### *Estanque disolvedor de Licor Verde*

Recipiente que recibe las cenizas fundidas de la Caldera Recuperadora para facilitar su disolución y generación del Licor Verde.

### *Sistemas de Incineración*

Equipos en los que los gases TRS son quemados y que aseguran condiciones mínimas de temperatura (700 °C) y tiempo de residencia (0,5 segundos) como para garantizar su oxidación a SO<sub>2</sub>.

### *EPA*

Sigla de la Agencia de Protección Ambiental estadounidense, "Environmental Protection Agency".

### *Fuentes existentes*

Son los establecimientos emisores que poseen la autorización sanitaria de funcionamiento o que acrediten la generación de sus emisiones a la fecha de entrada en vigencia de esta norma.

### *Fuentes nuevas*

Son aquellos establecimientos emisores que a la fecha de entrada en vigencia de esta norma no cumplen con los requisitos para ser considerados como fuente existente.

### *Eventos*

Son descargas de gases TRS provenientes de digestores y evaporadores (en forma independiente o en conjunto) directos a la atmósfera o a antorchas: Estas descargas se producen debido a la rápida acumulación de presión y/o condiciones de explosividad de la mezcla de gases o vapores, lo cual obliga a ventear dichas corrientes por razones de seguridad.

Licor Blanco (white liquor): Es el aditivo químico que permite degradar la estructura de la madera, solubilizando la lignina que aglutina las fibras de celulosa; consiste en una solución de soda cáustica (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S).

### *Licor Negro Débil (weak black liquor)*

Corresponde a la solución líquida a la salida del digestor; se trata del licor blanco gastado, el cual contiene lignina solubilizada, otras sustancias orgánicas solubles provenientes de la madera y compuestos alcalinos residuales.

### *Licor Negro Grueso (strong black liquor)*

Corresponde al licor negro que ha aumentado su concentración de sólidos en suspensión mediante el paso por un sistema de evaporadores en serie.

### *Batch*

Manera de operar un equipo en la cual se procede en forma discontinua. Por ejemplo, en un digestor batch, se alimentan los trozos de madera, se les agrega el licor blanco y se deja que las reacciones de cocción ocurran por varias horas, después de lo cual se abre el equipo y se vacian sus contenidos, antes de prepararse para otra etapa batch de digestión con una carga fresca de madera y licor blanco.

### *Sistema separador (Knotter System)*

Equipo donde los nudos (trozos de tamaño superior a 3/8") o trozos de madera no digerida se remueven desde la pulpa descargada desde el digestor, antes que la pulpa ingrese al sistema de lavado. El sistema contiene el separador (knotter) propiamente tal, estanques de acumulación de material rechazado, equipos auxiliares.

### *Sistema de Lavado de Pasta Café (Brownstock Wash System)*

Corresponde a todo el equipo usado para lavar pulpa y separar los compuestos químicos que ella trae desde el proceso de digestión. Esta etapa de lavado es previa a las etapas de blanqueado o deslignificación con oxígeno. El sistema puede consistir en tambores rotatorios que operan con vacío, lavadores de difusión, lavadores rotatorios a presión, filtros de correa horizontal, y sus componentes anexos: bombas de vacío, tanques de filtrado, tanques de espuma.

### *Sistema de Caustización (Causticizing System)*

Todo el equipo asociado a la conversión de carbonato de sodio en soda cáustica, como parte del proceso de recuperación de reactivos Kraft. El equipo incluye el estanque de disolución de sales fundidas, lavadores de lodos carbonatados, tanques de almacenamiento, clarificadores, slakers, lavadores de residuos del slaker, clarificadores de licor verde y lavadores de dregs que termina con el estanque de licor blanco de alimentación a digestores.

### *Pre calentador de chips (Chip steamer)*

Consiste en un recipiente que se usa para precalentar los chips de madera alimentados a digestores; utiliza el vapor de la descarga flash del digestor o vapor vivo de proceso.

### *Circuito Cerrado (Closed-vent System)*

Un sistema que no está abierto a la atmósfera y está conformado por cañerías, ductos, conexiones e impulsores de flujo (eyectores de vapor o ventiladores) cuya finalidad es conducir un gas o vapor desde un punto de emisión hasta un equipo de abatimiento.

### *Equipo de Combustión*

Cualquier unidad de equipo, tales como incineradores, horno de cal, caldera recuperadora, caldera de poder, usados para la oxidación térmica de compuestos TRS.

### *Sistema de Espesadores (Decker System)*

Equipo que se utiliza para espesar (concentrar) la suspensión de pulpa de madera y reducir su contenido líquido después del paso por la etapa de lavado. El sistema de espesadores incluye venteo, tanques de filtrado, bombas de vacío y cualquier otro equipo auxiliar.

### *Sistema de Digestión*

Consiste en cada digestor (continuo o batch) utilizado para el pulpaje de madera. El sistema incluye tanque de despresurizado, tanque de soplado, precalentador de chips, acumuladores de calor, condensadores de gases, unidades de prehidrólisis que preceden al sistema de lavado de pulpa. El sistema digestor incluye cualquiera de los efluentes líquidos o condensados asociados con los procesos de despresurizado, soplado o venteo.

### *Sistema de Evaporadores*

Todo el equipo asociado con el incremento del contenido de sólidos y/o concentración del licor negro débil proveniente del sistema de lavado pulpa, incluyendo pre-evaporadores, evaporadores de múltiple efecto, sistemas de vacío y equipos asociados tales como condensadores, hotwells y corrientes de concentrado, además de cualquier otro equipo auxiliar.

### *Condensados sucios (Foul Condensate)*

Se consideran condensados sucios las siguientes corrientes de procesos: flujo del fondo del estanque de decantación de trementina, condensados del sistema de manejo de GNC, condensados del despresurizado del digestor continuo, condensados del vapor del soplado de digestor batch, condensados del vapor descargado por la válvula de alivio del digestor batch, condensados del sistema de evaporación al vacío, y vapores condensados desde la primera etapa de concentración del licor negro. Cuando se efectúa una segregación de concentrados y los vapores de los digestores (despresurizado, soplado y alivio) y/o concentradores de licor negro son concentrados a través de etapas múltiples que incluyen rectificación diferencial o selectiva, sólo las fracciones con altas concentraciones de TRS se consideran concentrados sucios.

### *Licor Verde*

La solución formada por la disolución de sales fundidas provenientes de la caldera recuperadora (principalmente sulfuro de sodio y carbonato de sodio) con agua, en una etapa previa a su caustización.

### *Horno de Cal (Lime Kiln)*

Sistema cerrado de combustión donde se calcinan los lodos que provienen de la decantación y clarificación del licor verde. En este equipo los lodos (que consisten principalmente en carbonato de calcio) se calcinan a óxido de calcio.

### *Corrientes Gaseosas Concentradas*

Incluyen las del tanque de soplado del digestor batch, venteo del sistema de recuperación de calor, condensados del venteo de alivio del digestor batch, tanque de soplado del digestor continuo, venteos del sistema de recuperación de calor del soplado, venteos de alivio del digestor continuo, evaporadores y pre-evaporadores de licor negro, venteos del sistema de concentración al vacío, venteos de tanques de almacenamiento de condensado sucio.

### *Sistema de Depuración de Condensado (Steam Stripper System)*

Consiste en una columna (y equipos asociados) utilizada para remover compuestos TRS desde corrientes líquidas (usualmente condensados sucios) mediante adición de vapor. El sistema también puede contener todo el equipo asociado con el proceso de rectificación del metanol, incluyendo rectificador, condensador, decantador y tanque de almacenamiento.

### *Sistema de Recuperación de Trementina*

Todo el equipo asociado con la recuperación de trementina desde los gases de digestores, incluyendo condensadores, decantadores y estanques de almacenamiento y cualquier otro equipo auxiliar. El sistema también incluye cualquier corriente líquida asociada con el proceso, tal como el flujo del fondo del decantador de trementina (underflow).

### *Estanques de almacenamiento de licor negro débil*

Todos los estanques de almacenamiento que contienen licor negro proveniente del sistema de lavado de pasta café y precios al sistema de evaporación y concentración. (No incluye los tanques de filtrado de lavadores o espesadores de pulpa).

### *Sólidos Insolubles (Dregs)*

Corresponden a los sólidos insolubles que aparecen acompañando al licor verde. Se trata de sólidos provenientes del lecho de la caldera recuperadora que han sido arrastrados por las sales de sodio fundidas hacia el estanque de disolución. Consisten principalmente de material orgánico carbonizado.

## MÉTODO EPA 16-A METODO DE PRUEBA NSPS

Método 16 A de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos de America (US EPA): Determinación de Emisiones de Azufre Reducido Total de Fuentes Estacionarias (Técnica Impactores)

### 1. APLICABILIDAD, PRINCIPIOS, INTERFERENCIAS, PRECISIÓN Y DESVIACIÓN

1.1.I Determinación de las emisiones de azufre (sulfuro) reducido total (TRS) de las calderas de recuperación, hornos de cal y estanques de disolución de fundido en las plantas de pulpa kraft, y de otras fuentes cuando se especifica en un subpartado de las regulaciones. Los compuestos de TRS incluyen el sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, sulfuro dimetilo y dimetilo disulfuro.

1.1.2 El gas de chimenea debe contener al menos un 1 por ciento de oxígeno para la oxidación completa de todos los TRS a dióxido de sulfuro ( $\text{SO}_2$ ). El límite detectable más bajo es 0,1 ppm de  $\text{SO}_2$  cuando se hace un muestreo a dos litros/min por 3 horas o de 0,3 ppm cuando se muestrean 2 litros/min por una hora. El límite de concentración más alto del método excede los niveles de TRS que generalmente se encuentran en las plantas de pulpa kraft.

#### 1.2 Principio.

Se extrae una muestra integrada de gas de la chimenea. Se extrae el  $\text{SO}_2$  en forma selectiva de la muestra utilizando una solución de citrato. Los compuestos de TRS son térmicamente oxidados a  $\text{SO}_2$ , recolectados en peróxido de hidrógeno como sulfato, y analizados con el Método 6 de procedimiento de titulación de bario-torin.

#### 1.3 Interferencias.

1.3.1 Si se encuentran otros compuestos de TRS aparte de aquéllos regulados por los estándares de emisiones, pueden ser medidos por este método. Por lo tanto, el sulfuro de carbonilo, que es parcialmente oxidado a  $\text{SO}_2$  y puede estar presente en los gases de escape del horno de cal, puede ser un interferente positivo.

1.3.2 La materia particulada del gas de chimenea del horno de cal (principalmente carbonato calcio) puede causar una desviación negativa si se permite su entrada al depurador de citratos; la materia particulada provocará el aumento del pH y la absorción del  $\text{H}_2\text{S}$  antes de la oxidación. Es más, si el carbonato de calcio ingresa al impactor de peróxido de hidrógeno, el calcio precipitará ion de sulfato. El uso apropiado del filtro de particulado, descrito en la sección 2.1.3, eliminará esta interferencia.

## 1.4 Precisión y desviación.

1.4.1 Se obtuvo una desviación estándar relativa de 2,0 y 2,6% cuando se realizó un muestreo en una caldera de recuperación por 1 y 3 horas respectivamente.

1.4.2 En un estudio separado en una caldera de recuperación se encontró que el Método 16 A no sufría desviación en relación al Método 16. Las comparaciones del Método 16 A con el Método 16 en un horno de cal indican que no hay desviación en el Método 16 A. Sin embargo, la inestabilidad de la fuente de emisión afecta en forma adversa la comparación. La precisión del Método 16 A en un horno de cal fue similar a la obtenida en la caldera de recuperación.

1.4.3 Se obtuvo una desviación estándar relativa de 2,7 y de 7,7% en la revisión del funcionamiento del sistema.

## 2. APARATO.

### 2.1 Muestreo.

La secuencia de muestreo indicada en la figura 16 A-1 y sus partes componentes se discuten más abajo. Cualquier modificación a esta secuencia de muestreo será aceptada siempre y cuando se cumpla con la revisión del funcionamiento del sistema (sección 4.3).

#### 2.1.1 Sonda.

Tubería de teflón (la mención de marcas o nombre de productos específicos no constituye promoción por parte de la EPA de los Estados Unidos) de 0,6 cm (1/4 p) de diámetro envuelto en capas sucesivas de fibra resistente al calor, una cinta para calefacción de goma (con un enchufe en un extremo), y cinta adhesiva resistente al calor. Una termocupla flexible o cualquier otro método adecuado para medir la temperatura debe ser instalado entre el tubo de teflón y la fibra de manera que se pueda monitorear la temperatura para evitar el ablandamiento de la sonda. La sonda debe ser recubierta en acero inoxidable para darle rigidez en el tubo. Una serie de cañerías de acero inoxidable ubicadas en la parte frontal del escudo, evitará que entre humedad y partículas entre la sonda y el escudo protector. Un codo de teflón de 0,6 cm o 1/4 p (perforado) debe ser unido a la entrada de la sonda y una tubería de teflón de 2,54 cm (1 p) debe unirse en el extremo abierto del codo, para permitir alejar la abertura de la sonda del flujo de particulado. Esto reducirá la cantidad de particulado que ingrese a la secuencia de prueba. La sonda de prueba se muestra en la figura 16 A-2.

#### 2.1.2 Cepillo de la Sonda.

Un cepillo de cerdas de nylon con mango inserto en una tubería de teflón de 3,2 mm (1/8 p). La tubería de teflón debe tener el largo necesario para pasar el cepillo a través de todo el largo de la sonda.

FIGURA 16 A-1: TREN DE MUESTREO

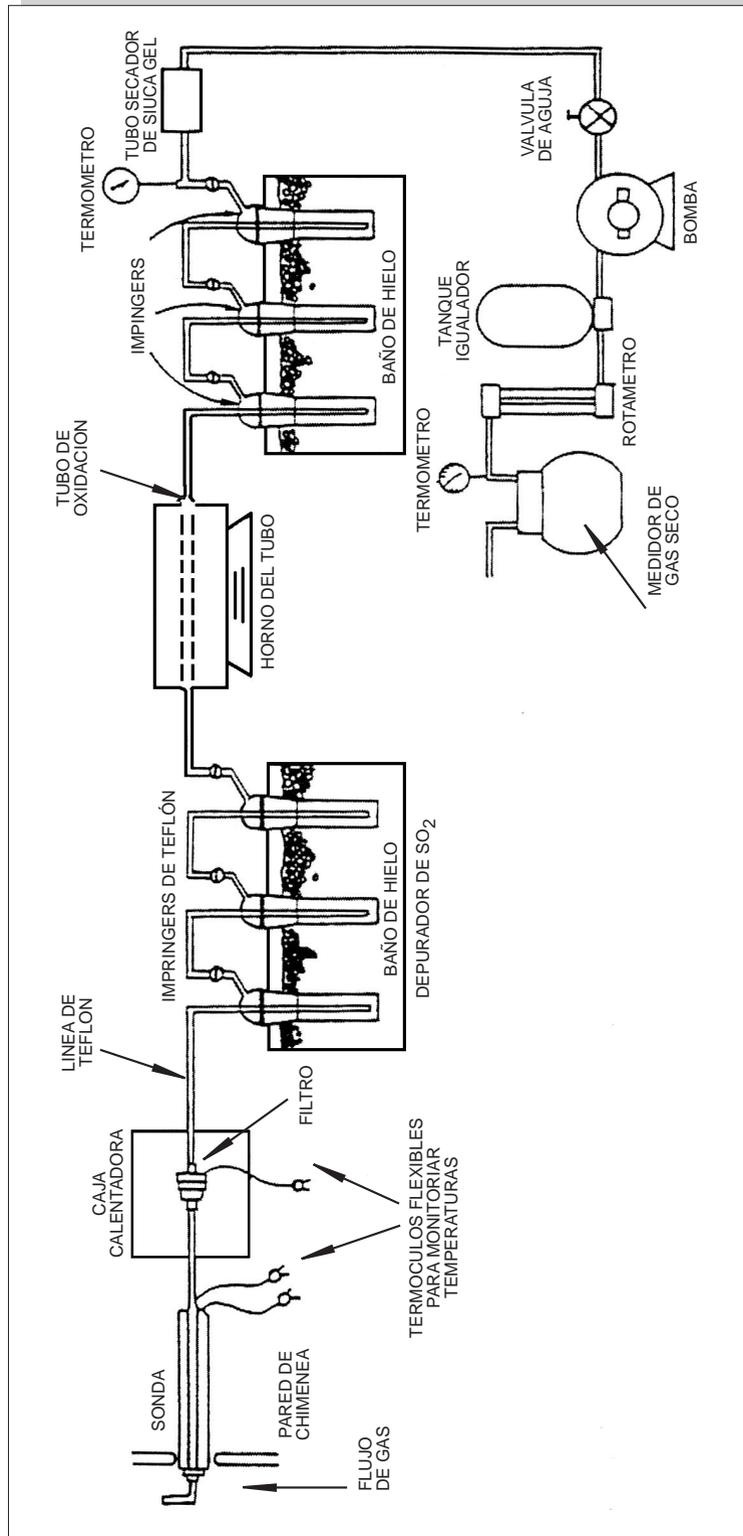
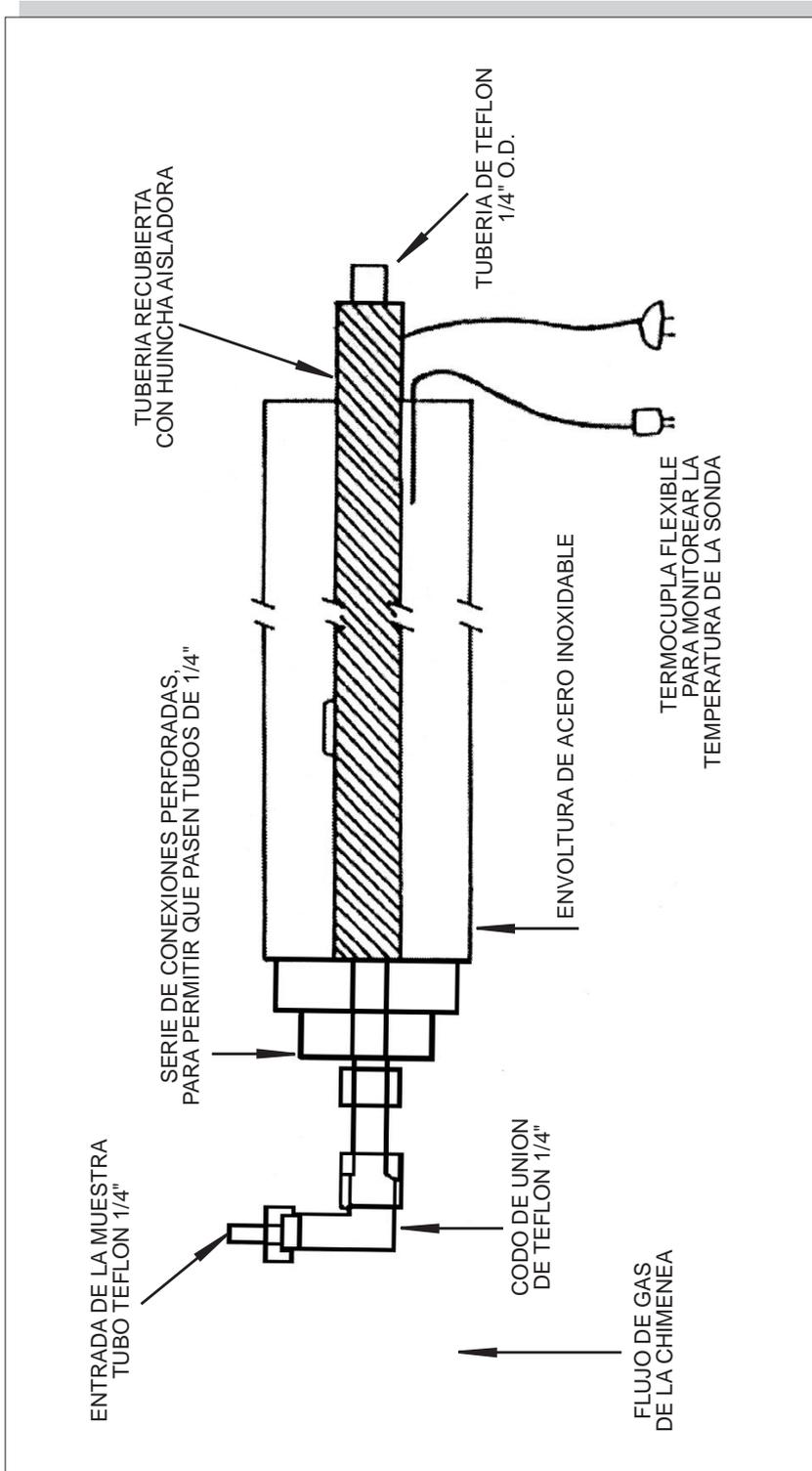


FIGURA 16 A-2: SONDA DE MUESTREO EN ANGULO



### 2.1.3 Filtro de particulado.

Un porta filtro de teflón de 50 mm y un filtro de teflón con una porosidad de 1 a 2 mm. (disponible a través de Savillex Corporation, 5325 Highway 101, Minnetonka, Minnesota 55345). El porta filtro debe ser mantenido en una caja de calor a una temperatura suficiente para evitar la condensación. Una temperatura de 121°C (250°F) es suficiente cuando se prueba un horno de cal en condiciones ambientales sub-congelantes.

### 2.1.4 Depurador de SO<sub>2</sub>.

Tres impactores de segmento de teflón de 300 ml., conectados en serie contuberías flexibles de teflón de paredes gruesas (las partes del impactor y las tuberías están disponibles en Savillex). Los primeros dos impactores contienen 100 ml de solución de citrato y el tercer impactor está seco en un principio. La punta del tubo insertado en la solución debería contraerse a menos de 3 mm (1/8 pulgadas) DI y debería estar inmersa a una profundidad de por lo menos 5 cm (2 pulgadas).

### 2.1.5 Tubo de Combustión.

Tubos de vidrio de cuarzo con una cámara de combustión expandida de 2,54 cm (una pulgada) de diámetro y por lo menos 30,5 cm (12 pulgadas) de largo. Los extremos de los tubos deben tener un diámetro exterior de 0,6 cm (1/4 pulg) y debe tener a lo menos 15,3 cm (6 pulg.) de largo. Este largo es necesario para mantener el conector de vidrio de cuarzo a temperatura ambiente y por lo tanto evitar filtraciones. Como alternativa, la salida también se puede construir con un codo de vidrio de 90 grados y un soquete que calce directamente en la entrada del primer impactor de peróxido.

### 2.1.6 Horno.

Un horno de tamaño suficiente para que quepa la cámara del tubo de combustión con un regulador de temperatura capaz de mantenerla a 800 + 100°C. La temperatura de funcionamiento del horno debe ser revisado con un termocupla para asegurar su precisión.

2.1.7 Impactores de Peróxido, engrase de la llave de paso, termómetro, tubo de secado, válvula, bomba, barómetro, y medidor de vacío. Igual al Método 6, Secciones 2.1.2, 2.1.4, 2.1.6., 2.1.7, 2.1.8, 2.1.11 y 2.1.12. respectivamente.

### 2.1.8 Medidor de velocidad.

Tacómetro equivalente con una precisión dentro de un 5% en la velocidad de flujo seleccionada de 2 litros/minuto.

### 2.1.9 Medidor de volumen.

Medidor de gas seco con capacidad para medir el volumen de la muestra bajo condiciones de muestreo de 2 litros/minuto con una precisión de +2%.

### 2.1.10 Botellas de Polietileno.

Botella de 250 ml para la recuperación de la solución de peróxido de hidrógeno.

### 2.2 Preparación y análisis de muestra.

Igual que en el Método 6, sección 2.3 excepto que se requiere una probeta de 10 ml con una graduación de 0,05 ml y no se necesita espectrómetro.

## 3. REACTIVOS.

A menos que se indique lo contrario, todos los reactivos deben estar de acuerdo a las especificaciones establecidas por, el Comité de Reactivos Analíticos de la Sociedad Química Americana. Cuando no se dispone de dichas especificaciones, se debe usar el mejor grado del que se disponga.

### 3.1 Muestreo.

Se requieren los siguientes reactivos:

#### 3.1.1 Agua.

Igual al Método 6, sección 3.1.1.

#### 3.1.2 Solución de citrato.

Disuelva 300 grs de Citrato de Potasio y 41 grs de Acido Cítrico Anhidro en 1 litro de agua. Alternativamente, 284 grs de Citrato Sódico pueden substituir al Citrato de Potasio. Ajuste el pH entre 5,4 y 5,6 con Citrato de Potasio o Acido Cítrico, según se requiera.

#### 3.1.3 Peróxido de Hidrógeno al 3%.

Igual al Método 6, sección 3.1.3 (se necesitan 40 ml por muestra).

#### 3.1.4. Gas de Revisión de Recuperación.

3.1.4.1 Sulfuro de Hidrógeno (100 ppm o menos) en nitrógeno almacenado en cilindro de aluminio. Verifique la concentración con el Método 11 o con una cromatografía de gas cuando el instrumento está calibrado con un tubo de permeación de H<sub>2</sub>S como se describe más abajo. Para el Método 11 la desviación estándar no debería exceder el 5% en al menos tres entradas de 20 minutos.

3.1.4.2 Como alternativa, se puede utilizar el gas de recuperación de sulfuro de hidrógeno generado a partir de un mecanismo de permeación gravimétricamente calibrado y certificado a una temperatura de operación conveniente. La velocidad de permeación del mecanismo debe ser tal que a una velocidad de flujo de gas de dilución de 3 litros/minuto, se puede generar una concentración de H<sub>2</sub>S en el rango del gas de tubo o dentro de un 20% del estándar.

### 3.1.5 Gas de Combustión.

Gas que contiene menos de 50 ppb de compuestos de sulfuro reducido y menos de 10 ppm total de hidrocarburos. El gas puede ser generado a partir de un sistema de aire limpio que purifica el aire ambiental y consiste de los siguientes componentes: bomba de diafragma, tubo secante de gel de sílice, tubo activado al carbón y mecanismo de medición de velocidad de flujo. También se acepta gas de un cilindro de aire comprimido.

### 3.2 Análisis y recuperación de muestras.

Igual que en el Método 6, secciones 3.2.1 y 3.3.

## 4. PROCEDIMIENTO.

### 4.1 Muestreo.

Antes de realizar cualquier muestreo de fuente lleve a cabo dos revisiones del funcionamiento del sistema de 30 minutos en terreno como se detalla en la sección 4.3 para validar los componentes y los procedimientos de la secuencia de muestreo (opcional).

#### 4.1.1 Preparación de la Secuencia de Recolección

4.1.1.1 Para el depurador de SO<sub>2</sub>, mida 10 ml de solución de citrato en el primer y segundo impactor, deje el tercer impactor vacío. Sumerja los impactores en un baño de agua hielo y ubíquelos lo más cerca posible de la caja de calor del filtro. La tubería conectora no debe estar doblada. Mantenga la temperatura de la sonda y del filtro lo suficientemente alta como para evitar la condensación de la humedad y monitóreela con un indicador de temperatura adecuado.

4.1.1.2 Para la parte de la secuencia del Método 6, mida 20 ml de peróxido de hidrógeno al 3% en el primer y segundo impactor pequeño. Deje el tercer impactor pequeño vacío y ponga gel de sílice en el cuarto impactor pequeño. Como alternativa, se puede utilizar un tubo secante de gel de sílice en lugar del cuarto impactor. Mantenga el horno de oxidación a 800 + 100°C. Ponga agua hielo alrededor de todos los impactores.

4.1.2 Procedimientos de Acondicionamiento del Depurador de Citrato. Acondicione la solución de depuración de la solución de citrato extrayendo gas de chimenea a través de los impactores de teflón y evadiendo todos los otros componentes de la secuencia de muestreo. Una velocidad de depuración de 2 litros/minuto por 10 minutos se considera suficiente para obtener el equilibrio. Después de que se ha acondicionado el depurador de citrato ensamble la secuencia de muestreo y realice una revisión de filtrado (opcional) como se describe en el Método 6, sección 4.1.2.

### 4.1.3 Recolección de Muestras.

4.1.3.1 Igual que en el Método 6, sección 4.1.3. excepto que la velocidad de muestreo es 2 litros/minuto (+10%) por 1 o 3 horas. Después de recolectar las muestras, extraiga la sonda de la chimenea y lleve a cabo una revisión de filtración post-prueba (obligatoria) como se describe en el Método 6, sección 4.1.2. La limpieza de 15 minutos de la secuencia después de la recolección no se debe realizar. Después de cada entrada de prueba de 3 horas (o después de tres muestras de 1 hora) lleve a cabo una revisión de funcionamiento del sistema (ver sección 4.3) para determinar la eficiencia de recuperación de sulfuro reducido a través de la secuencia de muestreo. Después de la revisión del funcionamiento del sistema y antes de la siguiente entrada de prueba enjuague y cepille la sonda con agua, reemplace el filtro, y cambie el depurador de citrato (recomendado pero opcional).

4.1.3.2 En el Método 16 una entrada de prueba está compuesta de 16 análisis individuales (inyecciones) ejecutados por un período no inferior a 3 horas o superior a 6 horas. Para que el Método 16 A sea consistente con el Método 16 se debe usar lo siguiente para obtener la entrada de prueba: 1) Recoja 3 muestras de 60 minutos o 2) recoja 1 muestra de 3 horas (3 entradas de prueba constituyen 1 prueba).

### 4.2 Recuperación de Muestra.

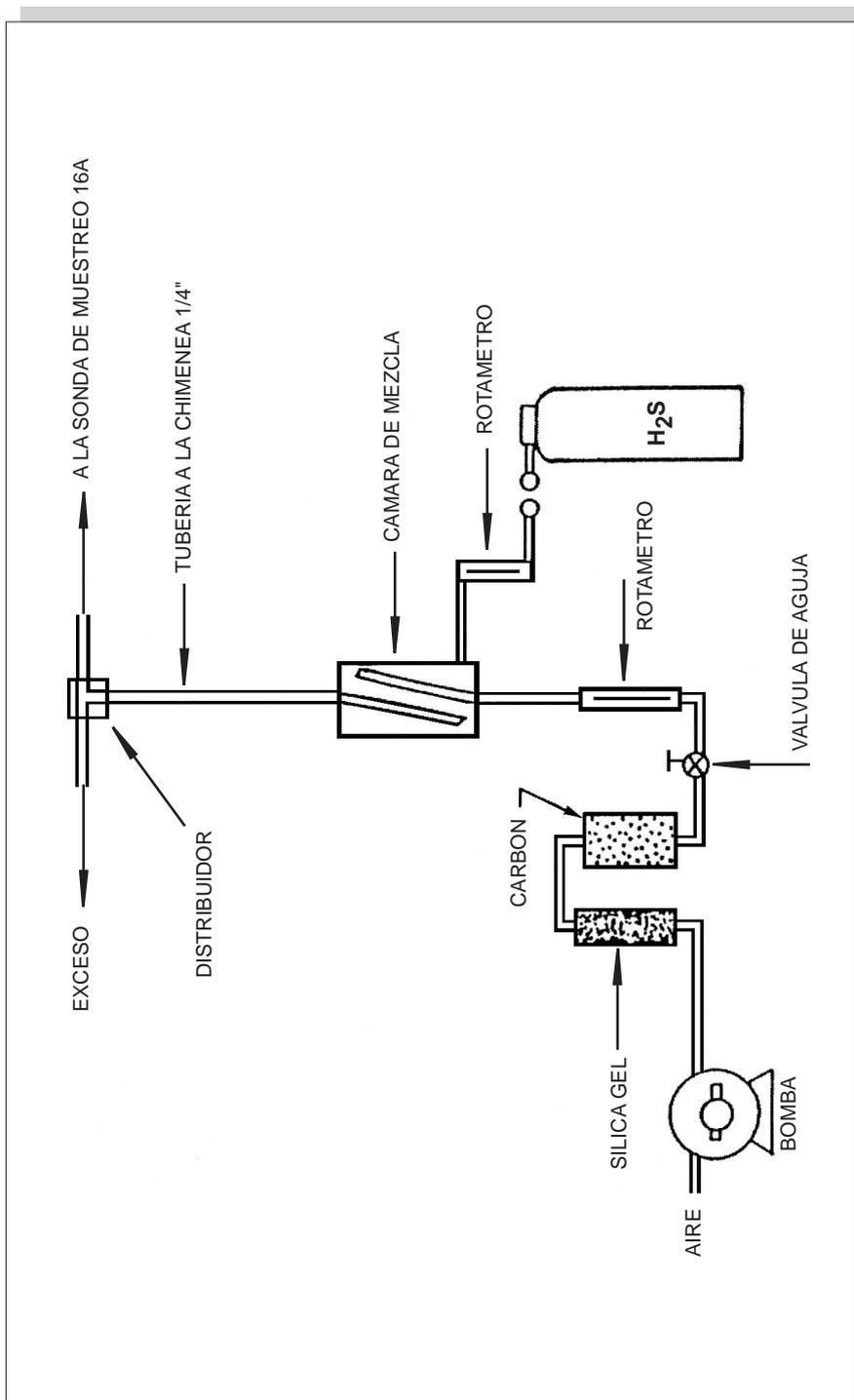
Desconecte los impactores. Transfiera cuantitativamente el contenido de los impactores pequeños de la parte de la secuencia del Método 6 en botellas de polietileno sin filtraciones para su traslado. Enjuague los tres impactores pequeños y los tubos conectores con agua y agregue esta agua a los mismos envases de almacenaje. Marque el nivel de flujo, selle e identifique los envases de muestra.

### 4.3 Revisión del funcionamiento del sistema.

4.3.1 Se realiza una revisión de funcionamiento de sistema para: 1) validar los componentes y procedimientos del proceso de muestreo (opcional, antes de la prueba) y 2) para validar una entrada de prueba (después de una). Lleve a cabo una revisión en terreno antes de la prueba, que consista en al menos 2 muestras (opcional) y realice una revisión adicional después de cada entrada de 3 horas o después de tres muestras de 1 hora (obligatorio).

4.3.2 Las revisiones implican el muestreo de una concentración conocida de  $H_2S$  y la comparación de la concentración analizada con la concentración conocida. Mezclar el gas de recuperación  $H_2S$  (sección 3.1.4) con el gas de combustión en un sistema de dilución como se muestra en la figura 16 A-3. Ajuste las velocidades de flujo para generar concentraciones de  $H_2S$  en el rango del gas de chimenea o dentro del 20% del estándar aplicable y a una concentración de oxígeno mayor que el 1% a una velocidad de flujo total de al menos 2,5 litros/min. Use la ecuación 16A-3 para calcular la concentración del gas

FIGURA 16 A-3: SONDA DE MUESTREO EN ANGULO



de recuperación generado. Calibre la velocidad de flujo de ambas fuentes con un tubo de flujo de burbujas de jabón con el fin de poder calcular en forma precisa la concentración diluida de  $H_2S$ . Recoja muestras de 30 min y analícelas en la forma habitual (como se indica en la sección 4.1.3). Recoja las muestras a través de la sonda de la secuencia de prueba usando un múltiple u otro tipo de aparato que asegure la extracción de una muestra representativa.

4.3.3 La revisión de recuperación debe llevarse a cabo en terreno antes de remplazar el depurador de  $SO_2$  y el filtro de partículas, y antes de limpiar la sonda. Una recuperación de muestras de 100 +20% se debe obtener de los datos para ser válidos y deben ser informados con los datos de emisión, pero no deben ser usados para corregir datos. Sin embargo, si los resultados de las revisiones de funcionamiento no afectan el estatus de cumplimiento o incumplimiento de las instalaciones afectadas, el Administrador puede decidir aceptar los resultados de la prueba de cumplimiento. Use la Ecuación 16 A 4 para calcular la eficiencia de recuperación.

#### 4.4 Análisis de Muestra.

Igual que en el Método 6, sección 4.3 excepto por un muestreo de 1 hora, tome una alícuota de 40 ml, agregue 160 ml de isopropanol al 100% y 4 gotas de torin. Analice una muestra de auditoría de terreno de  $SO_2$  de EPA con cada set de muestras. Estas muestras de auditoría están disponibles en Source Branch, Quality Assurance Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711.

## 5. CALIBRACIÓN.

5.1 Sistema de Medición, termómetros, tacómetros, barómetros y solución de perclorato de bario.

Los procedimientos de calibración son presentados en el Método 6, secciones 5.1 a la 5.5.

## 6. CÁLCULOS

En los cálculos se debe retener por lo menos una cantidad decimal extra más allá de los datos adquiridos. Las cantidades deben aproximarse después de los cálculos finales.

## 6.1 Nomenclatura.

$C_{TRS}$	=	Concentración de TRS como $SO_2$ , base seca, corregido a condición estándar, ppm
$C_{RG}$	=	Concentración de gas de recuperación generado, ppm.
$C_{H_2S}$	=	Concentración verificada de gas de recuperación de $H_2S$ .
$N$	=	Normalidad del titulante de perclorato de bario, miliequivalentes/ml.
$P_{bar}$	=	Presión barométrica en el orificio de salida del medidor de gas seco, mm Hg (pul Hg).
$P_{std}$	=	Presión estándar absoluta, 760 mm Hg (29,92 pul Hg).
$Q_{H_2S}$	=	Velocidad de flujo calibrada de gas de recuperación $H_2S$ , litros/min.
$Q_{CG}$	=	Velocidad de flujo calibrada de gas de combustión, litros/min.
$R$	=	Eficiencia de recuperación para la revisión del funcionamiento del sistema, porcentaje.
$T_m$	=	Temperatura absoluta del promedio del medidor de gas seco, ° K (°R).
$T_{std}$	=	Temperatura estándar absoluta, 293°K, (528°R).
$V_a$	=	Volumen de la muestra del titulado de alicuota, ml.
$V_m$	=	Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, litros (dcf).
$V_{m(std)}$	=	Volumen de gas seco medido por el medidor de gas seco, corregido a condición estándar, litros (dscf).
$V_{soln}$	=	Volumen total de la solución en que está contenida la muestra de dióxido de sulfuro, 100 ml.
$V_t$	=	Volumen de titulante de perclorato de bario usado para la muestra (promedio de las titulaciones de réplica), ml.
$V_{tb}$	=	Volumen de titulante de perclorato de bario utilizado para el blank, ml
$Y$	=	Factor de calibración para el medidor de gas seco.
32,03	=	Peso equivalente del dióxido de sulfuro, mg/meq.

## 6.2 Volumen de gas de muestra seca, corregida a condiciones estándares.

$$V_{m(std)} = V_m Y \frac{T_{std}}{T_m} \frac{P_{bar}}{P_{std}} \quad \text{Ec. 16 A-1}$$

$$= K1 Y V_m \frac{P_{bar}}{T_m}$$

Donde:  $K1 = 0,3858 \text{ } ^\circ\text{K/mm Hg}$  para unidades métricas.

### 6.3 Concentración de TRS como ppm SO<sub>2</sub>

$$C_{\text{TRS(ppm)}} = K_2 \frac{(V_t - V_{tb}) N \frac{V_{\text{soln}}}{V_a}}{V_{\text{mt(std)}}} \quad \text{Ec. 16 A-2}$$

Donde:

$$K_2 = 32,03 \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \frac{24,05 \text{ litros}}{\text{mole}} \frac{1 \text{ mol}}{64,06 \text{ g}} \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \frac{1000 \text{ ml}}{\text{litro}} \frac{1000 \mu\text{l}}{1 \text{ ml}}$$

$$= 12025 \frac{\mu\text{l}}{\text{meq}}$$

6.4 Concentración de gas de recuperación generado en la revisión del funcionamiento del sistema.

6.5 Eficiencia de recuperación para la revisión del funcionamiento del sistema.

$$C_{\text{RG}} = \frac{(Q_{\text{H}_2\text{O}}) (Q_{\text{H}_2\text{S}})}{Q_{\text{H}_2\text{S}} + Q_{\text{CG}}} \quad \text{Ec. 16 A-3}$$

$$R = \frac{C_{\text{TRS}}}{C_{\text{RG}}} \times 100 \quad \text{Ec. 16 A-4}$$

## 7. PROCEDIMIENTOS ALTERNATIVOS.

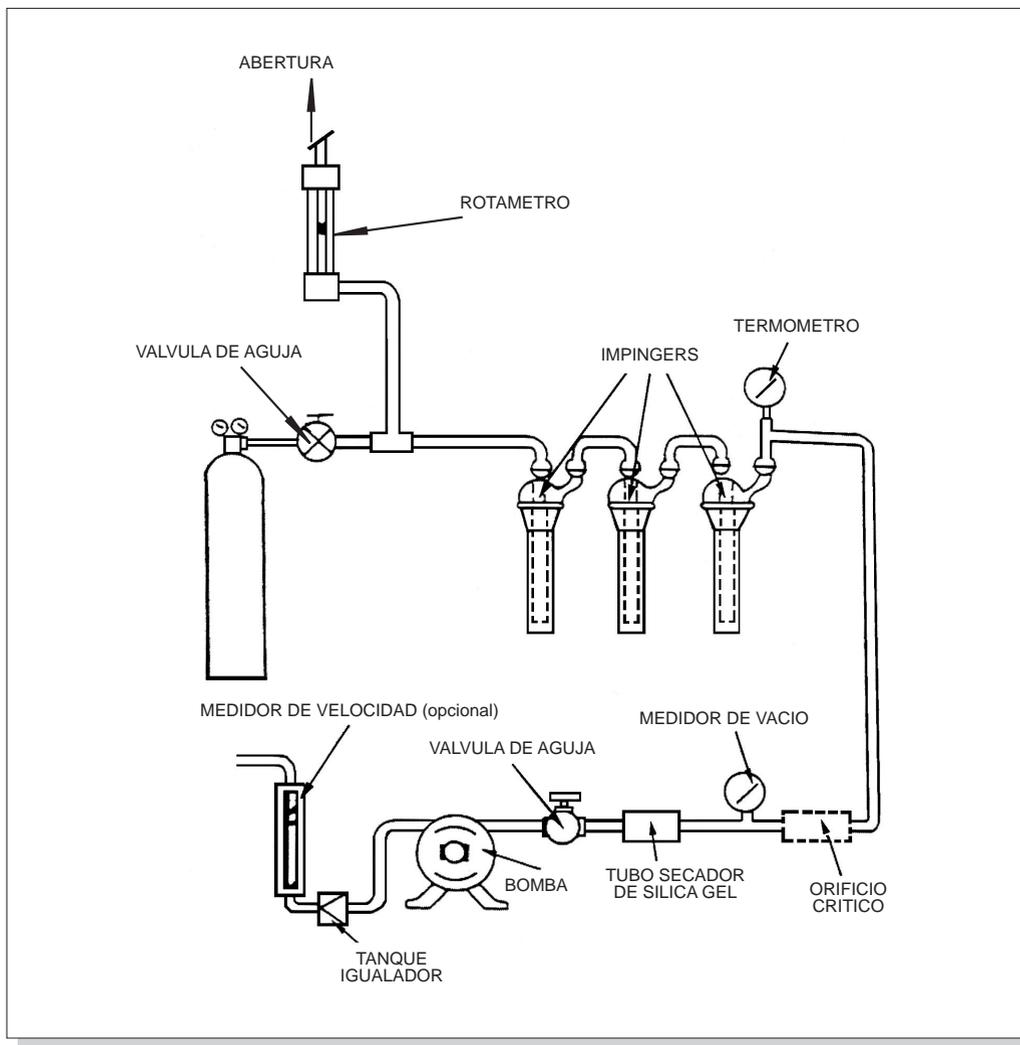
### 7.1 Determinación del Contenido de H<sub>2</sub>S en gases de cilindro.

El siguiente procedimiento puede ser utilizado como una alternativa al procedimiento especificado en la sección 3.1.4 para verificar la concentración en el gas de revisión de recuperación. Se recolecta el H<sub>2</sub>S de un cilindro de gas de calibración y es absorbido en una solución de acetato de cinc para formar sulfato de cinc. Este compuesto es medido iodométricamente. El método ha sido examinado en el rango de 5 a 1.500 ppm. No hay interferencias conocidas a este método cuando es utilizado para analizar gases de cilindro que contienen H<sub>2</sub>S en nitrógeno. Las pruebas de laboratorio muestran una desviación estándar relativa de menos de 3%. El método no muestra desviación al compararse con el método cromatográfico de gas que utiliza tubo de permeación certificado gravimétricamente para la calibración.

### 7.1.1 Aparato de muestreo.

La secuencia de muestreo se encuentra en la figura 16 A 4 y consta de los siguientes componentes.

FIGURA 16 A-4: CHEQUEO DE RECUPERACION DEL GAS DEL TREN DE MUESTREO



#### 7.1.1.1 Línea de muestreo.

Tubería de teflón (1/4 p) para conectar el regulador de cilindro con la válvula de muestreo.

#### 7.1.1.2 Válvula de Aguja.

Válvula de aguja de acero inoxidable o teflón para controlar la velocidad de flujo de los gases hacia los impactores.

#### 7.1.1.3 Impactores.

Tres impactores de una capacidad aproximada de 100 ml, construidos para permitir la adición de reactivos a través de una cañería de entrada de gases. Los impactores deben ser conectados en serie con conectores de vidrio o teflón que no se filtren. La parte inferior de los impactores está hecha de vidrio esmerilado estándar 24/25. Las cañerías son de impactores pequeños de articulación de bola estándar de 1/4 de pulgada (0,64 cm) alargadas a pedido en 1 pulgada. Cuando se arma, el extremo de la cañería debe estar aproximadamente a 1/2 pulgada (1,27 cm) de la parte inferior (Southern Scientific, Inc., Micanopy, Florida: Set Number S6962-048). El tercer impactor en línea actúa como una botella de restos.

#### 7.1.1.4 Tubo de secado, medidor de flujo y barómetro.

Igual que en el método 11, secciones 5.1.5, 5.18 y 5.1.10.

#### 7.1.1.5 Regulador de gas de cilindro.

Acero inoxidable para reducir a un nivel seguro la presión del flujo de gas que entra a la línea de muestreo de teflón.

#### 7.1.1.6 Medidor de burbujas de jabón.

Calibrados para 100 y 500 ml o dos medidores de burbujas separados.

#### 7.1.1.7 Orificio Crítico. Para mediciones de volumen y velocidad.

El orificio crítico debe ser fabricado de acuerdo a la sección 7.1.4.3 y debe ser calibrado como se especifica en la sección 7.1.8.4.

#### 7.1.1.8 Cilindro graduado.

Tamaño 50 ml.

#### 7.1.1.9 Matraz volumétrico.

Tamaño 1 litro.

#### 7.1.1.10 Pipeta volumétrica.

Tamaño 15 ml.

#### 7.1.1.11 Manómetro de vacío.

Capacidad mínima 20 pulgadas Hg

7.1.1.12 Cronómetro.

7.1.2 Aparatos de análisis y recuperación de muestras.

7.1.2.1 Matraces Erlenmeyer de 125 y 250 ml de capacidad.

7.1.2.2 Pipetas volumétricas de 2, 10, 20 y 100 ml.

7.1.2.3 Probeta de 50 ml.

7.1.2.4 Matraz volumétrico de 1 litro.

7.1.2.5 Cilindro graduado de 50 ml.

7.1.2.6 Botella de lavado.

7.1.2.7 Placa y barras de escurrido.

7.1.3 Reactivos.

A menos que se indique lo contrario, todos los reactivos deben estar de acuerdo a las especificaciones establecidas por el Comité de Reactivos Analíticos de la Sociedad Química Americana. Cuando no se dispone de dichas especificaciones, se debe usar el mejor grado del que se disponga.

7.1.3.1 Agua.

Igual al Método 11, sección 6.1.3.

7.1.3.2 Solución Absorbente de acetato de cinc.

Disuelva 20 grs de acetato de cinc en agua y diluya en un litro.

7.1.3.3 Solución de Bi-iodato de potasio  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ , estándar 0.011 N.

Disuelva 3,249 grs de anidro  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  en agua y diluya en un litro.

7.1.3.4 Solución de Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), estándar 0.1 N.

Igual que en el Método 11, sección 6.3.1. Estandarizar de acuerdo a la sección 7.1.8.2

7.1.3.5 Solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , estándar 0.01 N.

Mida en una pipeta 100,0 ml de 0.1 N de solución  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en un matraz volumétrico de un litro y diluya hasta la marca con agua.

7.1.3.6 Solución de iodina, 0.1 N.

Igual que en el Método 11, sección 6.2.2.

### 7.1.3.7 Solución de iodina estándar, 0.01 N.

Igual que en el Método 11, sección 6.2.3. Estandarizar de acuerdo a la sección 7.1.8.3.

### 7.1.3.8 Solución de ácido hidroclicóric (HCl) 10 por ciento por peso.

Agregue 230 ml de HCl concentrado (gravedad específica 1,19) a 770 ml de agua.

### 7.1.3.9 Solución indicadora de almidón.

Agregue un poco de agua fría a 5 grs de almidón (papa, maranta o soluble) y muele en un mortero hasta formar una pasta suave. Vacíe en un litro de agua hirviendo, revuelva y déjela asentarse de un día para otro. Use el sobrenadante transparente, consérvelo con 125 grs de ácido salicílico, 4 grs de cloruro de cinc, o una combinación de 4 grs de propionato de sodio y 2 grs de ácido sódico por litro de solución de almidón. Algunos substitutos comerciales del almidón son satisfactorios.

## 7.1.4 Procedimiento de muestreo.

### 7.1.4.1 Selección de volúmenes de muestra de gas.

Este procedimiento ha sido validado para calcular el volumen de la muestra de gas de cilindro necesaria cuando la concentración de  $H_2S$  se encuentra en un grado de 5 a 1.500 ppm. Los rangos de volumen de muestra se seleccionaron con el fin de asegurar un consumo del 35 a 60% de los 20 ml de iodina 0.01 N (por lo tanto asegurando un título 0.01 N  $Na_2S_2O_3$  de aproximadamente 7 a 12 ml). Los volúmenes de muestra para distintas concentraciones de  $H_2S$  se pueden calcular dividiendo las partes por millón - litros aproximados deseados para un rango de concentración dado por la concentración de  $H_2S$  indicada por el fabricante.

Concentración aproximada de gas de cilindro $H_2S$ (ppm)	P pm - litros aproximados deseados
5 a < 30 a .....	650
30 a < 500 .....	800
500 a < 1500 .....	1000

Por ejemplo para analizar el gas de cilindro que contiene aproximadamente 10 ppm de  $H_2S$  el volumen óptimo de muestra es 65 litros (650 ppm - litros/10 ppm). Para analizar un gas de cilindro que contiene aproximadamente 1000 ppm de  $H_2S$  el volumen óptimo de muestra es 1 litro (1000 ppm - litro/1000 ppm).

#### 7.1.4.2 Selección de velocidad de flujo de orificio crítico.

La siguiente tabla muestra los rangos de velocidad de flujo de las muestras que son deseables con el fin de asegurar la captura del H<sub>2</sub>S en la solución impactora. Leves desviaciones de estos rangos no tendrán impacto en las concentraciones medidas.

Concentración de H <sub>2</sub> S en gas de cilindro (ppm)	Ppm - litros deseados aproximados
5 a < 50 ppm .....	1500 ± 500
50 a < 250 .....	500 ± 250
250 a < 1000 .....	250 ± 50
> 1000 ppm .....	75 ± 25

#### 7.1.4.3 Fabricación de orificio crítico.

El orificio crítico de velocidad de flujo deseado puede ser fabricado seleccionando un tubo de orificio del largo deseado y conectando las cañerías de reducción de 1/16 pulgada x 1/4 de pulgada (0,16 cm x 0,64 cm) en ambos extremos. El diámetro interior y la longitud de los tubos de orificios necesarios para obtener velocidades de flujo específicas se muestran en la siguiente tabla.

Tubo (pul. OD)	Tubo (pul. DI)	Largo(pul.)	Velocidad de Flujo(ml/min)	Catálogo Altech N°
1/16 .....	0.007	1.2	85	301430
1/16 .....	0.01	3.2	215	300530
1/16 .....	0.01	1.2	350	300530
1/16 .....	0.02	1.2	1400	300230

Altech Associates, 2051 Waukegon Road., Deerfield, Illinois 60015.

7.1.4.4 Determinación de la velocidad de flujo aproximada de orificio crítico. Conecte el orificio crítico al sistema de muestreo como se muestra en la figura 16 A 4 sin el cilindro H<sub>2</sub>S. Conecte un tacómetro en la línea que va al primer impactor. Encienda la bomba y ajuste la válvula para que dé una lectura de cerca de la mitad de la presión atmosférica. Observe la lectura del tacómetro. Aumente el vacío lentamente hasta que se logre una velocidad de flujo estable y registre ésta como el vacío crítico. La velocidad de flujo medida indica la velocidad de flujo crítica esperada del orificio. Si esta velocidad de flujo está en el rango que se muestra en la sección 7.1.4.2, proceda con la calibración del orificio crítico de acuerdo a la sección 7.1.8.4.

#### 7.1.4.5 Determinación de Tiempo de Muestreo Aproximado.

Determine el tiempo de muestreo aproximado para un cilindro de concentración conocida. Utilice el volumen óptimo de muestra obtenido en la sección 7.1.4.1.

$$\text{Tiempo de muestreo aproximado (min)} = \frac{\text{Volumen óptimo} \times 1000}{\text{Velocidad de flujo del orificio crítico (ml/min)}}$$

#### 7.1.4.6 Recolección de muestra.

Conecte la tubería de teflón, la T de teflón, el tacómetro a la válvula de aguja de control de flujo como se muestra en la figura 16 A-4. Abra el tacómetro a una campana de escape. Enchufe el extremo abierto a la T. Cinco a diez minutos antes del muestreo, abra la válvula del cilindro mientras mantiene cerrada la válvula de aguja de control de flujo. Ajuste la presión de entrega a 20 psi. Abra la válvula de aguja lentamente hasta que el tacómetro muestre una velocidad de flujo aproximadamente 50 a 100 ml sobre la velocidad de flujo del orificio crítico que se está utilizando en el sistema. Coloque 50 ml de solución de acetato de zinc en dos de los impactores, conéctelos y el tercer impactor vacío (botella de restos) y el resto del equipo como se muestra en la figura 16 A-4. Asegúrese de que las uniones de vidrio esmerilado estén bien ajustadas. Los impactores se pueden estabilizar fácilmente utilizando una pequeña caja de cartón con tres hoyos que hace las veces de portador. Conecte la línea de muestra de teflón al primer impactor. Cubra los impactores con una tela oscura o trozo de plástico para proteger de la luz la solución absorbente durante el muestreo. Registre la temperatura y la presión barométrica. Anote la velocidad de flujo de gas con el tacómetro. Abra el extremo cerrado de la T. Conecte el tubo de muestreo a la T, asegurándose de que quede bien ajustada. Ponga en marcha la bomba de muestreo y tome el tiempo simultáneamente. Anote la disminución en la velocidad de flujo a través del tacómetro de flujo de exceso. Esta disminución debería igualar la velocidad de flujo conocida del orificio crítico que se está utilizando. Continúe el muestreo por el período determinado en la sección 7.1.4.5. Cuando el muestreo haya finalizado, apague la bomba y el cronómetro. Desconecte la línea de muestreo de la T y enchúfelo. Cierre la válvula de aguja y luego la válvula de cilindro. Registre el tiempo de muestreo.

#### 7.1.5. Análisis blank.

Mientras la muestra está siendo recolectada, ejecute un blank como sigue: agregue 100 ml de solución de acetato de cinc, 20,0 ml 0.01 N de solución de yodina y 2 ml de solución de HCl a un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Realice una titulación, mientras revuelve, con 0.01 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta que la solución adquiera un color amarillo claro. Agregue almidón y continúe titulando hasta que desaparezca el color azul. Analice un blank con cada muestra, ya que se ha observado que la titulación de blank cambia en el transcurso de un día.

Nota: La titulación de yodina de soluciones de acetato de cinc es difícil de ejecutar debido a que la solución adquiere un color levemente blanco cuando se aproxima al punto de término, y la desaparición del color azul es difícil de reconocer. Además,

puede reaparecer un color azul en la solución alrededor de 30 a 45 segundos después de que se llega al punto de término de la titulación. Esto no debería considerarse como que el punto de término original estaba errado. Se recomienda que las personas que realizan esta prueba ejecuten varias titulaciones para poder identificar correctamente el punto de término. La importancia de esto debería ser reconocida debido a que los resultados de este procedimiento analítico son extremadamente sensibles a errores en la titulación.

#### 7.1.6 Análisis de muestra.

El tratamiento de muestra es similar al tratamiento de blank. Antes de separar los tubos de la parte inferior de los impactores, agregue 20,0 ml de iodina .01 N a través de los tubos de los impactores que sostienen la solución de acetato de zinc, dividiéndola entre los dos (agregue alrededor de 15 ml al primer impactor y el resto al segundo). Añada 2 ml de solución de HCl a través de los tubos, dividiéndola como se hizo con la iodina. Desconecte la línea de muestreo, y almacene los impactores por 30 minutos. Al término de los 30 minutos, vacíe el impactor en un matraz, porque esto puede resultar en una pérdida de iodina y provocar una desviación positiva.

#### 7.1.7 Calibración de Orificio Post-prueba.

Realice una entrada de calibración post-prueba del orificio crítico utilizando los procedimientos detallados en la sección 7.1.8.4. Si el Qstd obtenido antes y después de la prueba difiere en más de un 5%, invalide la prueba; si no, proceda a hacer los cálculos.

#### 7.1.8 Calibraciones y estandarizaciones.

##### 7.1.8.1 Tacómetro y Barómetro.

Tal como en el Método 11, secciones 8.2.3 y 8.2.4.

##### 7.1.8.2 Solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0.1 N.

Estandarice la solución  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N como sigue: A 80 ml de agua, revolviendo constantemente, añada 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 10,0 ml  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  0.100 N y 1 g de iodina de potasio. Titule inmediatamente con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N hasta que la solución adquiera un color amarillo claro. Añada 3 ml de solución de almidón, y titule hasta que el color azul desaparezca. Repita la titulación hasta que los análisis de réplica concuerden en 0,05 ml. Tome el volumen promedio de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido para calcular la normalidad de las tres cifras decimales utilizando la ecuación 16 A-5.

##### 7.1.8.3 Solución de Iodina, 0.01 N.

Estandarice la solución de iodina 0.01 N como sigue: Mida en una pipeta 20,0 ml de solución de iodina 0.01 N y vacíelo en un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Titule con solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01 N estándar hasta que la solución adquiera un color amarillo claro. Añada 3 ml de solución de almidón, y titule hasta el color azul desaparezca. Si la normalidad de la iodina testeada no es de 0.010, añada unos pocos ml de solución de iodina 0.1 N si es baja, o unos pocos ml de agua si es alta, y estandarice nuevamente.

Repita la titulación hasta que los valores de réplica concuerden en 0,05 ml. Tome el volumen promedio para calcular la normalidad de las tres cifras decimales utilizando la ecuación 16 A-6.

#### 7.1.8.4 Orificio Crítico.

Calibre el orificio crítico utilizando la secuencia de muestreo que se detalla en la figura 16 A-4 pero sin el cilindro S y tacómetro de escape. Conecte el medidor de burbujas de jabón a la línea de teflón que está conectada al primer impactor. Encienda la bomba y ajuste la válvula de aguja hasta que el vacío sea mayor que el vacío crítico determinado en la sección 7.1.4.4. Registre el tiempo requerido para que el flujo de gas iguale el volumen del medidor de burbujas de jabón (use el volumen del medidor de burbujas de jabón de 100 ml (para las velocidades de flujo de gas menores a los 100 ml/min, utilice el medidor de burbujas de jabón de 1000 ml, de no ser así utilice el medidor de burbujas de jabón de 500 ml). Efectúe tres entradas y registre los datos listada en la Tabla 1. Utilice esta información para calcular la velocidad de flujo volumétrico del orificio.

#### 7.1.9 Cálculos.

##### 7.1.9.1 Nomenclatura.

$B_{wa}$  = Fracción de vapor de agua en aire ambiente durante la calibración del orificio.

$C_{H_2S}$  = Concentración de  $H_2S$  en gas de cilindro, ppm.

$K$  = Factor de conversión = 12025 ml/eq

17,03 g	24,05 litros $H_2S$	1 mol $H_2S$	103ml
g- $eq$	mol $H_2S$	34,06 g $H_2S$	Litro

$M_a$  = Peso molecular de aire saturado a temperatura de impactor, g/g - mol.

$M_s$  = Peso molecular de gas de muestra (nitrógeno) saturado a temperatura de impactor, g/g - mol. (Para pruebas realizadas en un laboratorio donde la temperatura de impactor es 25°C,  $M_a=28,5$  g/g - mol y  $M_s= 27,7$  g/g - mol).

$N_i$  = Normalidad de solución de iodina estándar (0,01 N), g- $eq$ /litro.

$N_T$  = Normalidad de solución de  $Na_2S_2O_3$  (0,01 N), g- $eq$ /litro.

$P_{bar}$  = Presión barométrica, mm Hg.

$P_{std}$  = Presión estándar absoluta, 760 mm Hg.

$Q_{std}$  = Velocidad del flujo volumétrico a través del orificio crítico, litros/min.

Fecha \_\_\_\_\_  
 DI del Orificio Crítico \_\_\_\_\_  
 Volumen de medidor de burbujas de jabón,  $V_{sb}$  \_\_\_\_\_ litros  
 Tiempo,  $O_{sb}$   
 Entrada N°1 \_\_\_\_\_ min \_\_\_\_\_ seg.  
 Entrada N°2 \_\_\_\_\_ min \_\_\_\_\_ seg.  
 Entrada N°3 \_\_\_\_\_ min \_\_\_\_\_ seg.  
 Promedio \_\_\_\_\_ min \_\_\_\_\_ seg.

Convertir los segundos a fracción de minuto:

Tiempo  
 = \_\_\_\_\_ min + \_\_\_\_\_ Seg/60  
 = \_\_\_\_\_ min

Presión barométrica,  $P_{bar}$  = \_\_\_\_\_ mm Hg

Temperatura Ambiente,  $t_{amb} = 273 +$  \_\_\_\_\_ °C  
 = \_\_\_\_\_ °K

Vacío de bomba, = \_\_\_\_\_ mm Hg. (Está debería ser aproximada ente 0,4 veces la presión barométrica).

$$V_{sb(std)} = \frac{(V_{sb}) (T_{std}) (P_{bar}) (10^{-3})}{(T_{amb}) (P_{std})}$$

= \_\_\_\_\_ litros

$$Q_{std} = \frac{V_{sb(std)}}{O_{sb}}$$

= \_\_\_\_\_ litros/min

Tabla 1 - Datos de Calibración del Orificio Crítico.

$Q_{std}$ promedio	= Velocidad de flujo estándar promedio a través del orificio crítico, litros/min.
$Q_{std}$ antes	= Velocidad de flujo estándar promedio a través del orificio crítico determinado antes del muestreo $H_2S$ (Sección 7.1.4.4), litros/min.
$Q_{std}$ después	= Velocidad de flujo estándar promedio a través del orificio crítico determinado después del muestreo $H_2S$ (Sección 7.1.7), litros/min.
$T_{amb}$	= Temperatura ambiente absoluta, °K
$T_{std}$	= Temperatura absoluta estándar, 273°K
$O_s$	= Tiempo de muestreo, min.

$O_{sb}$	= Tiempo para la medición de la velocidad de flujo del medidor de burbujas de jabón, min.
$V_{m(std)}$	= Volumen de gas de muestra medido por orificio crítico, corregido a condición estándar, litros.
$V_{sb}$	= Volumen de gas medido por el medidor de burbujas de jabón, ml.
$V_{sb(std)}$	= Volumen de gas medido por el medidor de burbujas de jabón, corregido a condiciones estándares, litros.
$V_I$	= Volumen de solución de iodina estándar (0,01 N) utilizada, ml.
$V_T$	= Volumen de solución de $Na_2S_2O_3$ estándar (0,01 N) utilizada, ml.
$V_{TB}$	= Volumen de solución de $Na_2S_2O_3$ estándar (0,01 N) utilizada, para el blank, ml.

#### 7.1.9.2 Normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$ estándar (0,1 N)

$$N_T = \frac{1}{\text{ml } Na_2S_2O_3 \text{ consumida}} \quad \text{Ec. 16 A-5}$$

#### 7.1.9.3 Normalidad de la solución de iodina estándar (0,01 N)

$$N_I = \frac{N_T V_T}{V_I} \quad \text{Ec. 16 A-6}$$

#### 7.1.9.4 Volumen del gas de muestra.

$$V_{m(std)} = (Q_{std}) (O_s) (1 - B_{wa}) \frac{M_a}{M_b} \quad \text{Ec. 16 A-7}$$

#### 7.1.9.5 Concentración de $H_2S$ en el cilindro de gas.

$$C_{H_2S} = \frac{K N_T (V_{TB} - V_T)}{V_{m(std)}} \quad \text{Ec. 16 A-8}$$

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC. American Public Health Association. 1975. p. 316-317.

American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards. Part 31: Water, Atmospheric Analysis. Philadelphia, Pennsylvania. 1974. p. 40-42.

Blosser, R.O. A Study of TRS Measurement Methods. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, New York. Technical Bulletin N°434. Mayo 1984. 14 p.

Blosser, R.O., H.S. Oglesby, and A.K. Jain. A Study of Alternate SO<sub>2</sub> Scrubber Designs Used for TRS Monitoring. A Special Report by the National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, New York. Julio 1977.

Curtis, F., and G.D. McAlister. Development and Evaluation of an Oxidation/Method 6 TRS Emission Sampling Procedure. Emission Measurement Branch, Emission Standards and Engineering Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711. Febrero 1980.

Gellman, I. A Laboratory and Field Study of Reduced Sulfur Sampling and Monitoring Systems. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, New York. Atmospheric Quality Improvement. Technical Bulletin N°81. Octubre 1975.

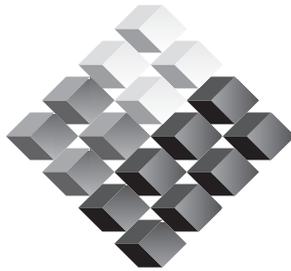
Margeson, J.H., J.E. Knoll, and M.R. Midgett. A Manual Method for TRS Determination. Copia disponible con los autores. Source Branch, Quality Assurance Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. An investigation of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> Calibration Cylinder Gas Stability and Their Standardization Using Wet Chemical Techniques. Special Report 76-06. New York, NY. Agosto 1976.

National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Wet Chemical Method for Determining the H<sub>2</sub>S Concentration of Calibration Cylinder Gases. Technical Bulletin Number 450. New York, NY. Enero 1985. 23 p.

National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Modified Wet Chemical Method for Determining the H<sub>2</sub>S Concentration of Calibration Cylinder Gases. Draft Report. New York, NY. Marzo 1987. 29 p.

## 9. BIBLIOGRAFIA DE APOYO

- Springer, Allan M.; " Industrial Environmental Control : Pulp and Paper Industry ", Second Edition, Tappi Press, 1993.
- NCASI, Technical Bulletin N° 701 : "Compilation of "Air Toxic" and total hydrocarbon emissions data for sources at chemical wood pulps mills". Volume N° 1 y 2
- NCASI, Technical Bulletin N° 406 : " Emission of reduced Sulfur Compounds from Kraft Process Brownstock Diffusion Washer Vents".
- NCASI, Technical Bulletin N° 403 : " Investigation of TRS Emission and Raw Waste Load Impact of the Use of the Rader Cold Blow Process".
- NCASI, Special Report 80-08; " Emission Trends For Particulate Matter and Sulfur Compounds From Kraft Pulping, 1968-1990".
- EPA, "Environmental Pollution Control Pulp and Paper Industry, Part I, AIR", 1976
- Green,R. And Hough,G.; " Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes", Third Edition.
- Smook,G.A.; "Manual Para Técnicos de Pulpa y Papel "; Tappi Press, 1990.
- Miró,J.Y De Lora,F;"técnicas de Defensa del Medio Ambiente", 29 Industria Pastero-Papelera, Editorial Labor, Barcelona, 1978.-



**GOBIERNO DE CHILE**  
COMISION NACIONAL  
DEL MEDIO AMBIENTE