



6. LÍMITES DE EMISIONES EN CHIMENEAS

6.1 General

La autoridad ambiental ha definido como parte del análisis de escenarios, el establecimiento de límites máximos de emisión e chimeneas, según se detalla:

Tabla 6.1 Límites máximos de emisión en chimenea (s) en mg/Nm³

Chimenea (s) de operaciones unitarias Fuente Existentes	Límites máximos de emisión en chimenea (s) en mg/N- m ³			
	MP	SO ₂	As	Hg
Planta de ácido		400 ⁽³⁾	0,5 ⁽²⁾	0,07 ⁽¹⁾
Limpieza de escoria	50 / (5 ⁽¹⁾)	400 ⁽³⁾ /200 ⁽¹⁾	0,5 ⁽²⁾	0,1 ⁽³⁾
Secador de concentrados de cobre	Informar	Informar		
Planta de tostación	50 ⁽³⁾	400 ⁽³⁾	0,5 ⁽²⁾	0,1 ⁽³⁾
Hornos de refino	Opacidad <4%			

Fuente: MMA Minuta de Criterios y Supuestos para Elaborar la norma de Emisión para las Fundiciones de cobre.

Los valores de los límites en chimenea corresponden a:

- (5) Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, 2001. Valor para plantas de ácido, p. 146. Para limpieza de escoria, p. 268.
- (6) Tomado y adaptado de la Guía sobre medio ambiente, salud y seguridad. Fusión y refinado de metal base, del IFC del Banco Mundial, 2007. p. 18 y 19.



- (7) Valores considerados en la regulación de otras megafuentes existentes reguladas en Chile: incineradores y plantas de generación.
- (8) Para fuentes nuevas se exigirán valores de acuerdo a mejor tecnología disponible.

- Objetivo

El presente análisis tiene por objetivo:

- Comentar los límites de emisión por fuentes emisoras, dimensionar efecto en la emisión de contaminantes (S, As, MP, Hg) y requerimientos de condiciones para monitoreo.
- Determinar bajo la existencia de límites de emisión, la situación actual de Fundiciones 2010 definiendo brechas en la condición futura.
- Disponer del catastro de soluciones tecnológicas probadas necesarias para alcanzar los niveles de cumplimiento requeridos y su relación con proyectos a incorporar en la evaluación de costos de los escenarios solicitados, de 95%, 96% y 97% captura de SO₂, y los relacionados en As.
- Seleccionar entre las tecnologías existentes y emergentes definidas con el MMA y parámetros de eficiencia, inversión y costos, la aplicable para el tratamiento final de gases de planta de ácido (gases de cola) de cada instalación.

6.2 Límites de Emisión y Fuentes

El objetivo de establecer límites de emisión por chimeneas, señalado por el Ministerio Medio Ambiente, adicionales al cumplimiento de cuotas de emisión, es el de forzar el mejoramiento tecnológico y de medidas de control para evitar la emisión de sustancias tóxicas que finalmente impactan a la población de los medios circundantes, cautelando su salud. Los límites serían por tanto aplicables

solo a las instalaciones cercanas a la población, vale decir Chuquicamata, Ventanas, HVL, y Chagres.

Los límites establecidos por la autoridad ambiental, contienen criterios de no discriminación de este sector industrial, frente otras actividades económicas, a pesar que conlleven dimensionamientos diferentes de la cantidad del contaminante regulado como en el caso del SO₂ emitido por una planta de ácido de fundición frente al de una planta de generación térmica.

Por otra parte la existencia de estos límites, conlleva el requerimiento de monitoreo y/o fiscalización, que en la mayor parte de las instalaciones, además del control continuo o periódico interno si es factible, se apoyan en mediciones de tipo discreto con periodicidades establecidas, que requieren infraestructura a habilitar y servicios externos de muestreo y análisis químicos, mediante metodologías certificadas.

Para el caso específico de los gases por chimenea de las plantas de ácido, se ha establecido un límite de 400 mg/Nm³ de gas evacuado, con monitoreo en forma continua. Esta exigencia, de acuerdo al MMA busca reducir el número de eventos de emisiones tipo puff e introduciría mejores prácticas operacionales en las plantas de ácido.

6.2.1 Contaminantes en chimenea regulados

- Hornos Limpieza Escoria

Se proyecta regular en las chimeneas de los Hornos de Limpieza de Escoria (HLE/HE), una concentración fijada de **material particulado** máxima de 50 mgr/Nm³ y para **As** 0,5 mg/Nm³ de gas evacuado, volumen que en la descarga



misma del horno fluctúa entre 8.000 a 12.000 Nm³/h, y en su evacuación final en chimenea, post enfriamiento y filtración alcanzan hasta 60.000 Nm³/h.

La generación de As y material particulado proviene de re-destilación a gases del Arsénico de la escoria en la etapa de reducción y por el uso de reductor y combustible incombusto, en el caso de los HLE, de operación por ciclos y de arrastre en gases de material circulante fundido, en el caso de los Hornos eléctricos (Ventanas, HVL y Chuquicamata). Como medida de control en algunos casos han incorporado un precipitador electrostático, como en el caso de Ventanas, que no logra el estándar deseado (120 mgr/Nm³), requiriendo un re-potenciamiento o el reemplazo de equipos de unidades de alta eficiencia, que también inhibirán presencia de eventual **Hg**, (límite de 0,1 mg/ Nm³), elemento que en la fase fusión destila preferentemente hacia los gases primarios, y del cual las fundiciones disponen de pocos antecedentes.

En los hornos basculantes de limpieza de escoria, con chimeneas directamente sobre los hornos, con un mayor número de unidades y flujos de gases más discretos, el material particulado correspondería As volátil sublimado y reductor incombusto, por lo que de mantenerse como proceso, la técnica de inyección del reductor debiera ser revisada preferentemente para posterior enfriamiento y filtración, en razón a la granulometría del material a controlar. Se destaca sin embargo que la mayor parte de las Fundiciones están planteando el reemplazo de estos hornos por la Flotación, que le evita la problemática de emisiones y por otra parte representa una mejora en recuperación metalúrgica.

El límite de **SO₂** en la chimenea, establecido en una máximo de 400 mgr/Nm³, es una condición exigente para la operación de Hornos eléctricos, por cuanto estas unidades requieren fundir un cierto nivel de carga fría que proporciona azufre adicional al del combustible y de la escoria reducida, con lo cual



probablemente se superará el límite planteado. Sin embargo en promedio no representa una emisión relevante frente al resto de las fuentes emisoras. Fijar el contenido de SO_2 de estos gases representa un tratamiento de lavado de los gases post precipitadores. La desorción de As plantea otro desafío al tratamiento de estos gases, que deberán incorporar también el abatimiento del arsénico, de acuerdo a su proyección de contenido de As en los concentrados, ya que se ha estimado que el 4% del arsénico alimentado a la fundición se evacua por esta fuente.

- Secador de concentrados de cobre

Se plantea informar tres veces al año el contenido de Material Particulado y SO_2 , en mg/Nm^3 evacuado en las chimeneas de las Plantas de Secador, que cuentan para la separación sólido-gas de precipitadores electrostáticos o filtros de manga en el caso de secadores tipo Fluo-sólido.

El control periódico del contenido de material particulado en los gases de chimenea constituye en este caso también una medida de control interno frente a pérdidas que impactan la recuperación metalúrgica del negocio. La emisión de particulado es una medida de la eficiencia del sistema de separación sólido-gas, que en el caso de estar reducida, involucra acciones inmediatas de mantención y/o reemplazo de mangas, para evitar pérdidas de material.

También la medición de SO_2 en gases constituye una medida externa, del adecuado control de temperaturas del proceso de secado, que en caso de unidades rotatorias de gran tamaño podría implicar tostación parcial de material, como en el caso de Altonorte.



- Plantas de Tostación

Los límites establecidos para la chimenea de plantas de tostación, en particular para la Fundición Chuquicamata que incorporará una planta, son en Material Particulado 50 mg/Nm³, SO₂ 400 mg/Nm³, Arsénico 0,5 mg/Nm³ y Hg, 0,1 mg/Nm³, éstos pasarán a constituir **criterios de diseño** para esta nueva planta que junto a la nueva unidad de tostación de lecho fluidizado, deberá incorporar las últimas mejoras tecnológicas y de eficiencia energética en la limpieza y tratamiento final de los gases en la planta de ácido sulfúrico, que por la concentración en SO₂ y continuidad operativa del proceso de Tostación, debiera permitir el cumplimiento del límite previsto.

- Hornos de Refino

Para el control de límites de chimeneas de los hornos de refino de las instalaciones cercanas a la población, se deberá instalar en cada uno de los hornos existentes, opacímetros para medición continua en cada Horno, cuyo límite se ha establecido menor a 4%, equipos que deberán contar con calibradores de contrastación periódica.

A nivel operacional, las instalaciones mantendrán los equipos de control y de regulación del reductor (tapón poroso u otro), combustible y reactantes, y eventualmente requerirán de sistemas post combustión, (incineradores), limpieza húmeda de gases u otro para evitar la evacuación de humos negros. Al disponer de gas natural, la reformación es una opción para facilitar el cumplimiento del límite.



- Chimeneas de Plantas de Ácido

Los límites impuestos de As y Hg a los gases a evacuar en las chimeneas de las plantas de ácido son de 0,5 a y 0,07 mg/Nm³ respectivamente. Será necesario, cautelar una adecuada operación de los sistema de limpieza de gases previos a las planta de contacto, que en el caso del As y Hg deberían fijarse casi en un 100% en la solución de lavado proveniente del scrubber de limpieza de gases, la que luego, en la planta de efluentes es neutralizada y precipitada, generando un sólido de descarte, a disponer bajo condiciones de residuo peligroso.

Para instalaciones en que se ha detectado presencia de Hg, impureza mas bien ligada a minerales con contenido de oro, el diseño de la planta de ácido ha incluido una torre des-mercurizadora adicional, como en el caso de la Fundación Ventanas y como recomendación del consultor para HVL.

6.2.2 SO₂ en Plantas de ácido sulfúrico

El límite establecido para el SO₂ de 400 mg/Nm³, es sin embargo la exigencia más crítica planteada, ya que es una condición que no se alcanza en ninguna de las plantas hoy existentes, incluyendo las de doble absorción en operación en 3 de las fundiciones de Chile, que corresponden a plantas con un diseño antiguo y alta capacidad, para producir entre 360 a 1.050 t/d de ácido, a partir de flujos de gases de volumen caracterizados por su variabilidad y concentración de SO₂ entre 8% y 12%.

De hecho las condiciones de emisión calculadas para las instalaciones con doble contacto, con la información entregada por las fundiciones, superan ampliamente el límite previsto, obligando a un posterior tratamiento de lavado de los gases de cola.

Tabla 6.2.2 Emisiones de SO₂ en gases de cola Plantas de ácido Doble absorción

Fundición	Volumen Pta	Alim.	EFI Media	Emisión cola
	Pta. (bs)	Contacto		2010
	Nm ³ /hr	%SO ₂	% conversión	mg/Nm ³ de SO ₂
Chagres	150.000	12,0	99,5	1.412
Ventanas	140.000	10,5	99,2	1.830
Altonorte	190.000	11,0	98,6	2.837

Fuente: Elaboración propia.

La eficiencia de conversión obtenida en plantas de simple contacto existentes que procesan gases entre 3% y 10% no supera el 98% aunque el catalizador se dope con cesio, excepcionalmente un 98,5% puede ser logrado.

A diferencia en las plantas con proceso de doble contacto, una eficiencia primaria de conversión entre 80% a 93% es obtenido en los primeros lechos de contacto, luego hay un intercambiador de calor que enfría los gases que alimentan al absorbedor intermedio, que produce ácido 98,5% a 99,5% y luego los gases residuales pasan a la siguiente etapa de contacto (1 o 2 lechos) y final de absorción.

La eficiencia de conversión diaria de plantas nuevas de doble contacto alcanza a 99,6% promedio día para plantas de quema de azufre, por lo que una planta simple reacondicionada a doble contacto y absorción, con gases metalúrgicos, presencia de arsénico residual y sobre todo de alta variabilidad por la operación de los CPS, a juicio del consultor, no debiera superar 99,5% de eficiencia, y como valor promedio año durante su campaña 99,2% de eficiencia. Mejores resultados de eficiencia, se reportan hoy para plantas nuevas de doble contacto y absorción.

La inversión necesaria para el acondicionamiento de una planta de simple contacto a doble absorción, si es factible por el estado mecánico-estructural de su reactor,



por condiciones de espacio y de configuración mismo, se estimaban al año 2000 en 6 MUS\$, para una planta de 500 t/d de ácido sulfúrico ¹¹.

Las condiciones de proceso y la concentración de SO₂ entrantes al reactor de conversión, influyen directamente en la concentración de emisiones de SO₂, reportando la literatura las siguientes medidas de control y niveles de emisión para una planta típica de 100.000 Nm³/hr, con una concentración óptima de 11% SO₂, capaz de producir 1.050 tpd de ácido sulfúrico¹².

¹¹ Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Sulphuric Acid and Fertilizer Industries, Vol N°3 Production of Sulphuric Acid, p. 40, 2000.

¹² Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Sulphuric Acid and Fertilizer Industries, Vol N°3 Production of Sulphuric Acid, p. 38, 2000.

Tabla 6.2 Técnicas con un efecto positivo sobre disminución de emisiones de SO₂.

Técnicas	Aplicabilidad	Emisión en mg SO ₂ por Nm ³ gas de cola	Emisión en kg SO ₂ por t ácido 100%
Simple Absorción + 5 lecho	Todas con sa	<5.000	<10
Doble absorción + 5 Lecho	Todas con da	<1000	<2,5
Simple abs.+ Catalizador Cs en último lecho	Todas con sa	< 4500	<9
Doble abs. * Catalizador	Todas con da	<900	<2,3
Cs en ultimo lecho			
Simple a doble absorción	Según requerimiento	<1000	<2,6
Lavado gases de cola			
Hidróxido de sodio	Todas	<200	<2
Hidróxido de amonio	Todas	<200	<2
Hidróxido da calcio	Todas	<200	<2
Carbón activado	Todas	<1000	<2
Tratamiento con H ₂ O ₂ después de absorción	Todas	<200	<2

Fuente: Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Sulphuric Acid and Fertilizer Industries, Vol N°3 Production of Sulphuric Acid, 2000.

En resumen, la doble absorción es una manera adecuada de reducción intermedia de emisiones de SO₂ cuando los espacios y la configuración de planta y principalmente del reactor lo posibilitan y no hay valor agregado de subproductos proveniente de un sistema de lavado de gases, generando una delta de producción de ácido sulfúrico.

Para la estimación de SO₂, en los gases de salida de la planta de ácido, debe considerarse que por la reacción de conversión, el gas de salida constituye una



fracción del gas alimentado, que para el caso citado de 100.000 Nm³/hr y 11%SO₂, y eficiencia base de 99,2%, el volumen post absorción evacuado correspondería a 82.000 Nm³/hr. Cálculo basado en la relación de oxígeno consumido definido por la relación 100.000 (100-1,5 *11%* EFI)/100. Por otra parte la relación de conversión de unidades indica que 1 ppm equivale a 2,87 mgr/Nm³ de gas de salida.

El uso de sistemas de lavado de gases de cola, en función de las capacidades de las plantas en la fundiciones de Chile, representará una inversión significativa y un costo de operación adicional, estimado en global al año 2.000 de 600 US\$/t de SO₂ abatida (sin depreciación), para un instalación de una producción de 500 t/d de ácido¹³

6.2.3 Medición de SO₂

La medición del SO₂ se realiza con medidores de infrarrojo o fotómetros UV, para concentraciones ente 0 y 1.000 ppm, aunque las mediciones por infrarrojo requieren compensación por el agua presente.

Dentro de los fotómetros hay sistemas in-line, para medir la concentración dentro de la corriente del gas, si se prevé que la matriz u otros constituyentes del gas son ópticamente transparentes (libres de neblina) y fotómetros on-line con preparación de la muestra. Este segundo método es más efectivo, pero requiere selección de materiales para la extracción y preparación de muestras adecuados a la corrosión.

Todos los métodos de medición de SO₂ requieren un adecuado mantenimiento para asegurar su disponibilidad y confiabilidad. La precisión total de estos sistemas

¹³ Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Sulphuric Acid and Fertilizer Industries, Vol N°3 Production of Sulphuric Acid, p. 40, 2000.



varía entre 2 a 5%, en condiciones de estabilidad que debe ser preservada especialmente en condiciones de monitoreo para prevención ambiental, donde los valores de concentración son habitualmente almacenados en una unidad controladora de datos UCD independiente, o en un PCS.

El sistema requiere cuidado en la determinación del cero, y hay que realizar chequeos de calibración para monitoreo de emisiones, así como disponer de métodos alternativos de prueba frente a fallas de funcionamiento del equipo de monitoreo.

El monitoreo de estos equipos debe ser llevada a cabo tanto por los operadores de planta para detectar anomalías en su operación, así como también por la función controladora ejercida por la autoridad ambiental competente. También existen equipos para los monitores de neblina de ácido y SO_3 , así como procedimientos analíticos específicos. Para lo anterior es necesario disponer de puntos de muestreo bajo condiciones de iso-cinetidad o sin perturbaciones de diámetros antes y después del punto de medición, con aperturas de 20 a 50 mm que deben mantenerse utilizables.

6.2.3 Remoción de Hg

No existen antecedentes sobre la distribución de mercurio en fundiciones de cobre, elemento que destilaría principalmente hacia los gases primarios. Sin embargo según estudio realizado sobre emisiones de mercurio en fundiciones de cobre a nivel global ¹⁴, en la línea de tratamiento de gases primarios donde se concentra la

¹⁴ Hylander L. D., Herbert R.B., Global emission and production of mercury during the pyrometallurgical extraction of nonferrous sulphide ores. Environmental Science and technology 42, 2008.



mayor parte de Hg, existen etapas y procesos específicos que permiten remover desde 95% a 99% de Hg, antes de la planta de ácido.

Para la remoción de Hg, cuando esta impureza es significativa en los concentrados tratados, existen varios métodos citados en la literatura. De hecho cuando sulfuros de Hg son sometidos a procesos térmicos, el mercurio volatiliza como vapor de mercurio Hg^0 y sale con los gases generados, parte del mercurio reacciona con el SO_2 y O_2 presentes generando $HgSO_4$ (s), sólido que puede ser removido del gas en las siguientes etapas de lavado y precipitación húmeda de los gases¹⁵. El mercurio que no se captura en esta etapa va a hacia la torre de secado como vapor de mercurio, y si no es tratado, entra al sistema de ácido concentrado y contamina el ácido comercial.

Sucintamente los métodos de remoción del Hg desde la fase gaseosa, además de los precipitadores secos y la torre de lavado y enfriamiento son:

- Proceso Outokumpu, basado en la conversión del Hg en $HgSO_4$, donde el gas es lavado con ácido sulfúrico de 80% a 90% de concentración a una temperatura de 150 a 180°C, siendo recirculado hasta la saturación con $HgSO_4$, hasta que comienza la precipitación. Los cristales son entonces separados en un espesador. El sólido colectado también contiene fierro, zinc, cobre y selenio, de éste sólido el mercurio puede ser removido mezclándolo con óxido de calcio y calentándolo para remoción.
- Proceso Bolkem, donde el Hg es capturado en dos torres de secado operando en serie, donde la primera operaría con un ácido de 80% de concentración y bajo 50°C. La segunda torre de secado es una torre convencional que opera

¹⁵ Knowledge for the Sulphuric Acid, Sulphuric Acid on the web http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm



con ácido de 93% H_2SO_4 . Lo anterior permite la reacción del mercurio gaseoso con el ácido para la formación de sulfato mercurioso, que es luego oxidado a sulfato mercúrico por el ácido fuerte y el oxígeno del gas. Una parte del ácido es drenada de la torre de secado para controlar la concentración de sulfato mercúrico en el ácido circulante, fracción que es tratada con tiosulfato de sodio para posteriormente precipitarlo como sulfuro de mercurio.

- Filtro de Selenio, desarrollado por Boliden para bajas concentraciones de mercurio, con una remoción esperada de 90%. El equipo es un filtro poroso relleno con ácido selenioso tratado para dar selenio rojo amorfo, el que reacciona con el mercurio del gas para dar seleniuro de mercurio. El tiempo de contacto del gas en el filtro es entre 1 a 2 segundos, y el filtro es efectivo hasta que ha alcanzado un nivel de 10 a 15% de Hg, debiendo el filtro ser entonces tratado para recuperar el mercurio y regenerar el selenio.
- Lavador de selenio, que utiliza la presencia de selenio amorfo para reaccionar con el mercurio del gas. Así ácido sulfúrico en el rango de 20% a 40% de concentración, conteniendo selenio es circulado en una torre empacada (scrubber), por la que pasa el gas (que también puede contener Se), con relativamente altos contenidos de mercurio, obteniendo una eficiencia de remoción del 90%.
- Boliden Norzin Process, es el método más popular desde su desarrollo del año 1972 y se basa en la oxidación del Mercurio con cloruro mercúrico para formar cloruro mercurioso. En este proceso una solución con cloruro mercúrico es circulada por una torre empacada de absorción de polipropileno, reactivo que con el paso del gas reacciona para formar cloruro mercurioso, que es insoluble y como tal precipita de la solución en un tanque cónico, siendo la solución clarificada rebombada a la torre de lavado y una parte al segundo sedimentador. Los sólidos colectados del sedimentador primario, fluyen a un



sedimentador secundario de mayor concentración de cloruro mercurioso, donde se agrega zinc para ayudar la precipitación del mercurio, sólidos que son descargados a tambores para ventas o posterior procesamiento.

Este es uno de los métodos más efectivos de remoción de Hg, pudiendo obtener un ácido con menos de 0,5 ppm de mercurio, desde 150 ppm que contenía el gas. La tecnología fue adquirida por Outokumpu quién la comercializa.

- Filtro de carbón, que utiliza carbón activado para la adsorción de mercurio en un gas de baja concentración de este elemento, que opera a 50°C, con una eficiencia de remoción de 90%.
- Precipitación de sulfuro en fase gaseosa, donde una cantidad controlada de H₂S es inyectado en la fase gaseosa que reacciona con el mercurio para formar HgS. La corriente gaseosa es entonces llevada al equipo de limpieza externo, generando una corriente de efluente ácido que lleva el mercurio, con una remoción de alrededor el 90%. El proceso ha sido exitoso en una fundición de zinc, en Monaca, Pensilvania US.

También para la reducción de Hg en gases finales de plantas de generación a carbón, la literatura reporta el desarrollo experimental de un proceso de remoción, alternativo a los lavadores con cal, para el mercurio elemental (Hg⁰) usando un lavador húmedo¹⁶ denominado NOXSORB, que inyectaría soluciones de ácido clorhídrico en los gases previo al lavador, de manera tal de inyectar a la corriente gaseosa un oxidante del Hg⁰ para su transformación en una forma más soluble, que pueda ser capturada desde la pulpa lavadora, con eficiencia de remoción no superiores al 50%.

¹⁶ Elemental mercury removal using a wet Scrubber, Argonne National Laboratory, Abril 1999.



6.3 Tecnologías disponibles en Tratamiento Gases de Cola Plantas de ácido

Las concentraciones proyectadas para las fundiciones y medidas en la Fundición Ventanas, indican que estas requerirán una tecnología de lavado de gases, para alcanzar el límite establecido de emisión por chimenea, por lo que junto al Ministerio de Medio Ambiente se ha consultado a proveedores, las tecnologías, inversiones y costos de procesos disponibles, los que no fueron recepcionados. Por tal razón el para la consideración de la limpieza de los gases de cola en Fundiciones cercanas a medios poblacionales, como Ventanas, Chagres, Chuquicamata y HVL, se ha considerado una solución de lavado alcalino para asegurar el cumplimiento del límite solicitado.

Los subproductos generados de estos procesos, si no generan ácido deberán ser descartados según las normas ambientales pertinentes.