

**Proyecto de directrices sobre las
mejores técnicas disponibles y
las mejores prácticas
ambientales**

Instalaciones de producción de clínker

Instalaciones de producción de clínker

Resumen

La piedra caliza se incinera junto con otros componentes minerales para formar el clínker, que a su vez se muele y se mezcla con determinados aditivos para formar el producto final, es decir, el cemento. A los efectos de aportar el calor necesario para el proceso de producción, se utilizan diferentes tipos de combustible.

La producción de clínker libera mercurio a la atmósfera a partir de las materias primas y los combustibles. Según lo dispuesto en el Convenio, se deben aplicar las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales en las instalaciones recién construidas o sustancialmente modificadas para controlar y, de ser posible, reducir las emisiones de mercurio. Es más, las Partes pueden aplicar las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales entre la gama de medidas aprobadas para las instalaciones de producción de clínker a fin de lograr con el tiempo adelantos razonables en la reducción de las emisiones.

En consecuencia, el objetivo del presente capítulo es exponer las opciones de mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales para controlar las emisiones de mercurio a la atmósfera dimanantes de las instalaciones de producción de clínker. El capítulo comienza haciendo una reseña del proceso de producción de cemento y una descripción del comportamiento del mercurio durante el proceso. Se describen estrategias de control de los contaminantes primarios, secundarios y múltiples y opciones sobre mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales. Además, se ofrece información específica sobre el sector en lo relativo a la monitorización de las emisiones de mercurio. También se incluye un apéndice con información adicional sobre el comportamiento del mercurio en las instalaciones de producción de clínker, junto con un resumen de las formas químicas del mercurio emitido por diversas fábricas de cemento.

Índice

1.	Introducción	5
2	Procesos usados, con inclusión de la consideración de los materiales de entrada y el comportamiento del mercurio en el proceso	6
2.1	Generalidades del proceso de producción de cemento.....	6
2.2	Proceso de producción de clínker	6
2.2.1	Descripción de la combustión del clínker	7
2.2.2	Descripción de hornos rotatorios de clínker.....	7
2.3	Suministro de mercurio y su comportamiento en el proceso	8
2.3.1	Contenido de mercurio de diferentes flujos de entrada.....	8
2.3.2	Comportamiento del mercurio y balances de mercurio.....	9
3	Medidas de control de las emisiones de mercurio	11
3.1	Medidas primarias.....	11
3.1.1	Control de entrada.....	11
3.2	Medidas secundarias	12
3.2.1	Extracción de polvo mediante sacudidas	12
3.2.2	Extracción de polvo mediante sacudidas e inyección de sorbentes.....	14
3.2.3	Inyección de sorbentes con cámara de filtros pulidores.....	16
3.3	Medidas de control de múltiples contaminantes	18
3.3.1	Depurador húmedo.....	18
3.3.2	Reducción catalítica selectiva	20
3.3.3	Filtro de carbón activado.....	21
4	Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales	23
4.1	Medidas primarias.....	23
4.2	Medidas secundarias	23
4.3	Medidas de control de múltiples contaminantes	24
5	Monitorización.....	25
5.1	Introducción.....	25
5.2	Puntos de muestreo del mercurio en la fabricación de cemento.....	25
5.3	Formas químicas del mercurio en la fabricación de cemento	25

5.4	Métodos de muestreo y medición del mercurio en la fabricación de cemento.....	25
5.4.1	Balance de materia (método indirecto)	26
5.4.2	Métodos manuales para la medición por puntos del mercurio (Métodos por borboteadores).....	26
5.4.3	Mediciones durante un período prolongado	27
5.4.3.1	Sistemas de monitorización de trampas sorbentes	27
5.4.4	Sistemas de monitorización continua de las emisiones de mercurio.....	27
6	Apéndice.....	29
6.1	Comportamiento del mercurio en las fábricas de producción de clínker	29
6.2	Formas químicas del mercurio emitido.....	34
7	Referencias	36

1. Introducción

La producción de cemento requiere la alimentación de cantidades considerables de materia prima para quemar el clínker, que se mezcla con determinados aditivos para formar el producto final: el cemento (figura 1). El cemento se ha convertido en un material indispensable en la construcción de edificios y de elementos de la infraestructura (puentes, túneles, represas, sistemas de alcantarillado, centrales eléctricas, etc.). Por el momento no existe sustituto a la vista. Durante decenios, se han desplegado esfuerzos para mejorar y optimizar el proceso de producción de clínker. Desde el punto de vista del medio ambiente, esto guarda relación fundamentalmente con la reducción del consumo de energía y la minimización de las emisiones, sobre todo a la atmósfera. Desde el punto de vista económico, el interés gira en torno a la sustitución de los combustibles convencionales por alternativos, sobre todo el uso de combustibles derivados de desechos con suficiente valor calorífico, llamados también combustibles alternativos. En menor grado, las materias primas convencionales son sustituidas también por diferentes tipos de desechos llamados asimismo materias primas alternativas. En algunos casos, los combustibles alternativos y las materias primas alternativas se procesan como parte de la infraestructura de gestión de los desechos o debido a su disponibilidad.

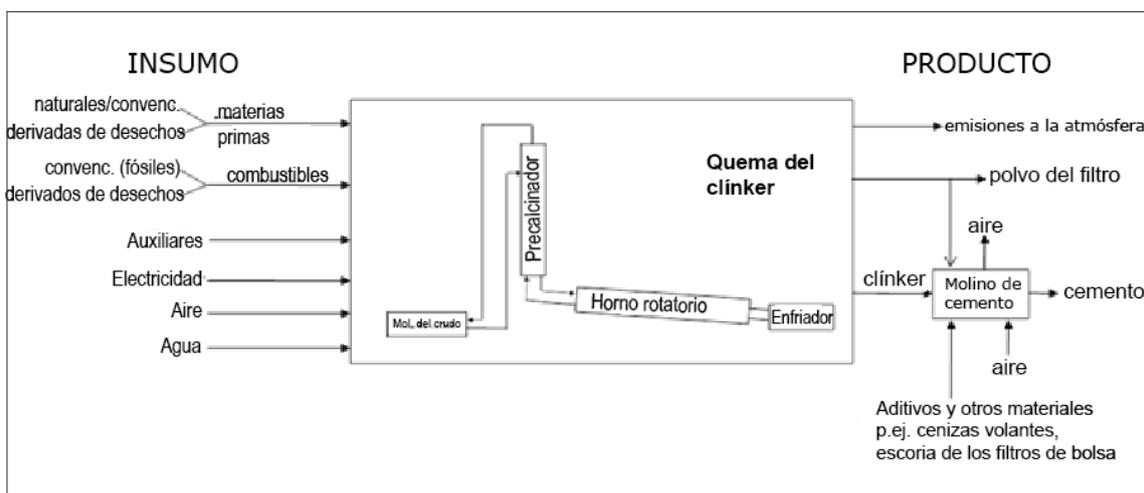


Figura 1: Insumo y producto principales de las plantas de cemento (Schoenberger, 2015)

El uso de combustibles alternativos o de materias primas alternativas no aumentará (o disminuirá) necesariamente las emisiones de mercurio. El nivel de esas emisiones depende simplemente del contenido relativo de mercurio de esos materiales. El uso de materias primas derivadas de los desechos y combustibles para el proceso de transformación del clínker se denomina coprocesamiento, mientras que el uso de combustibles derivados de los desechos se conoce a veces como coincineración.

2 Procesos usados, con inclusión de la consideración de los materiales de entrada y el comportamiento del mercurio en el proceso

2.1 Generalidades del proceso de producción de cemento

La producción de clínker y de cemento tienen en común los siguientes subprocesos respectivamente:

- Materias primas (naturales y derivadas de desechos): explotación de las canteras, almacenamiento, requisitos de calidad, control y preparación
- Combustibles (convencionales y derivados de desechos): almacenamiento, requisitos de calidad, control y preparación
- Sistemas de hornos, procesos de caldeo de hornos y técnicas de reducción de las emisiones
- Molturación del cemento: almacenamiento, requisitos de calidad, control y preparación
- Embalaje y expedición

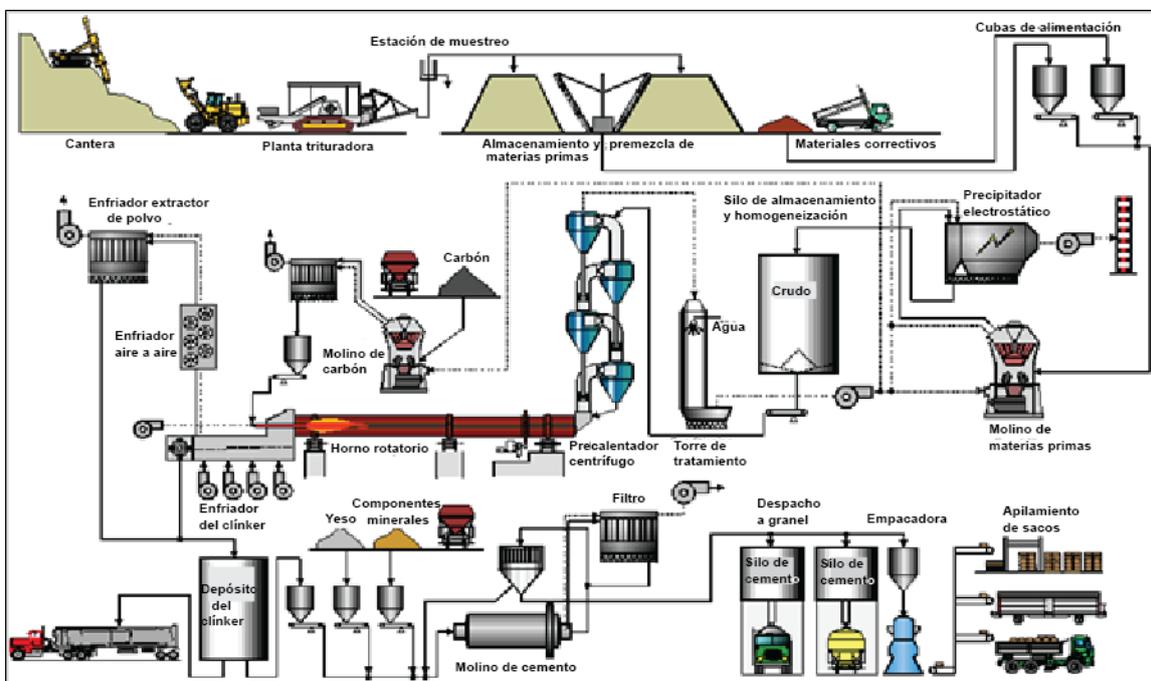


Figura 2: Sinopsis de una planta de producción de cemento (BREF CLM, 2013)

En este documento se centra la atención en el proceso de producción de clínker por ser la fuente predominante de emisiones de mercurio a la atmósfera.

2.2 Proceso de producción de clínker

La química básica del proceso de producción del clínker comienza con la descomposición del carbonato de calcio (CaCO_3) presente en la materia prima a unos 900°C , lo que produce óxido de calcio (CaO , cal) y libera dióxido de carbono gaseoso (CO_2); este proceso se conoce como calcinación. Posteriormente tiene lugar el proceso de clinquerización, en el que el óxido de calcio reacciona a alta temperatura (por regla general, entre 1.400°C y 1.500°C) con sílice, alúmina y óxido ferroso para formar silicatos, aluminatos y ferritas de calcio, que constituyen el clínker Portland (SC BAT Cement, 2008).

En lo esencial, el proceso de producción de clínker consiste en la combustión del clínker como tal (precalentamiento, proceso de caldeo del horno con precalcinación o sin ella y con desvío o no de los gases del horno), seguida del enfriamiento del clínker. El clínker quemado se alimenta en el molino de cemento, donde se produce la molturación del clínker con aditivos para lograr el producto final (a saber, el cemento).

2.2.1 Descripción de la combustión del clínker

Existen cuatro procesos principales para fabricar cemento: seco, semiseco, semihúmedo y húmedo, y la selección del proceso depende, en gran medida, del estado de la materia prima (seca o húmeda), como se explica a continuación:

1. En el proceso húmedo, la materia prima se muele con agua para formar un lodo que se puede bombear y que contiene 28% a 42% de agua. Este lodo se alimenta directamente en el horno. La capacidad de producción de este proceso fluctúa entre 100 y 3.600 toneladas diarias (t/d). El proceso húmedo requiere más energía y, por eso, su funcionamiento es más costoso;
2. En el proceso semihúmedo, se extrae el agua de los lodos en prensas para filtrar. El contenido de agua residual varía entre 18% y 23%. La torta del filtro se extruye en nódulos y se alimenta en un precalentador de parrilla. Los hornos de este tipo, que tienen precalentadores de parrilla, fueron creados por O. Lellep y la empresa Polysius; por esa razón, se les conoce como hornos Lepol (Locher, 2000, pág. 58). La capacidad de producción de este proceso es de entre 100 y 3.000 t/día;
3. En el proceso semiseco, el crudo seco se noduliza con agua y se introduce en el precalentador de parrilla antes de entrar en el horno. Los hornos de este tipo se denominan hornos Lepol. Ahora bien, el contenido de agua del material alimentado se reduce aún más hasta un 11% a 14%. La capacidad de producción de este proceso es de entre 500 y 3.200 t/día. Las plantas que aplican procesos semisecos probablemente cambien a técnicas secas cuando sea imprescindible una ampliación o una mejora de envergadura;
4. En el proceso en seco, las materias primas se muelen y se secan hasta obtener un crudo en la forma de un polvo que puede fluir con un contenido de agua de menos de 1%. El crudo seco se introduce en un precalentador centrífugo (con cuatro a seis etapas) o un horno precalcinador; y en ocasiones menos frecuentes, en un alto horno por vía seca. Los hornos que tienen precalentadores aprovechan más la energía y tienen menos altura (40 a 100 metros). La inmensa mayoría de los hornos instalados utilizan el proceso en seco. Su capacidad de producción puede variar entre 500 y >10.000 t/día.

La mayoría de los hornos son bajos y procesan en seco. Los hornos de eje vertical no se describen en esta sección debido a que aprovechan poco la energía y tienen un comportamiento ecológico desastroso.

2.2.2 Descripción de hornos rotatorios de clínker

Los hornos rotatorios son tubos de acero revestidos de material refractario con un diámetro de hasta unos seis metros y una proporción entre la longitud y el diámetro de entre 10:1 a 38:1. Tienen una inclinación de 2,5% a 4%

y rotan entre 0,5 y 5,0 rpm, por regla general, a entre 1,2 y 3 revoluciones por minuto. Debido a la inclinación y rotación del tubo, la materia prima que se va quemar y que se alimenta a la entrada del horno mueve el tubo hacia abajo hasta la llama que está encendida a la salida (Locher, 2000, p 55; Ullmann's, 1986; BREF CLM 2013). De manera que el caudal de gases fluye a contracorriente hasta los sólidos. Todos los altos hornos por vía húmeda y seca están equipados en el interior con algunos elementos (cadenas, cruces) para aumentar el intercambio de calor (la transferencia de calor).

La tecnología del precalcinador, como se muestra en la figura 3, fue desarrollada en los años sesenta a fin de aumentar la capacidad de producción de determinado tamaño de horno. Antes de 1993 en Europa, muchos de los hornos con precalentador centrífugo de cuatro etapas, la mayoría de los de cinco etapas y todos los de seis etapas (muy pocos) que existían estaban equipados con un precalentador y un conducto de aire terciario (Erhard/Scheuer, 1993). Desde entonces, los precalcinadores se han ido modificando. Las nuevas plantas que se instalan siempre utilizan la tecnología del precalcinador. Los precalcinadores se colocan entre el horno y el precalentador y se les proporciona aire caliente del enfriador del clínker por medio del conducto de aire terciario (figura 3). Esto permite usar diferentes tipos de combustibles alternativos (derivados de desechos), que pueden tener un valor calorífico más bajo.

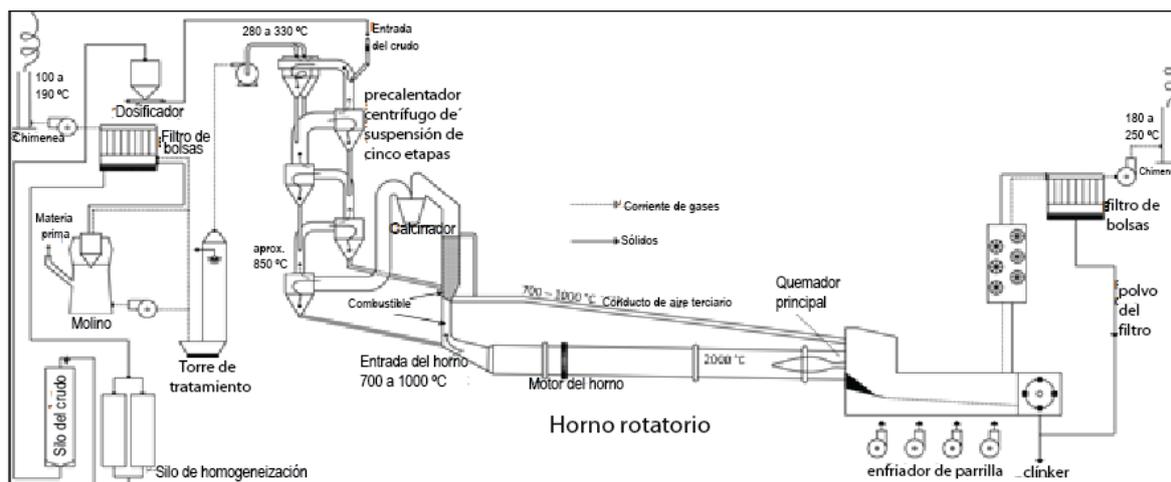


Figura 3: Sistema de horno seco con precalcinador (Schoenberger, 2015)

2.3 Suministro de mercurio y su comportamiento en el proceso

2.3.1 Contenido de mercurio de diferentes flujos de entrada

El mercurio puede estar presente en todos los tipos de flujo másico de entrada, en las materias primas naturales y derivadas de desechos, así como en los combustibles convencionales y los derivados de desechos (incluidos los combustibles derivados de desechos peligrosos). Esto significa que el mercurio entra en los sistemas de producción de clínker por los tres principales puntos de alimentación, es decir por medio de las materias primas, el quemador principal y el sistema de ignición secundario.

En el cuadro 1 se muestra una recopilación del contenido de mercurio de los flujos másicos de entrada, que se basa en las fuentes disponibles. Esta recopilación confirma que todos los insumos pueden contener mercurio. Cabe señalar, no obstante, que los contenidos de mercurio pueden ser considerablemente mayores o menores que los indicados en el cuadro.

Cuadro 1: Valores medios y magnitudes medias del contenido de mercurio de las materias primas naturales y alternativas y de los combustibles convencionales y alternativos, según las diferentes fuentes, valores en ppm

	FZKA, 2003			Renzori <i>et al.</i> , 2010		Bref CLM, 2013		Oerter, 2007	CH, Buwal, 1999			US PCA, 2006
	Min.	Max.	Prom.	Min.	Max.	Min.	Max.	50° percentil	Min.	Max.	Prom.	Prom.
Materias primas naturales o convencionales												
Cal	0,005	0,1	0,04	<0,005	0,4	<0,001	0,13	0,02				0,017
Marga	0,005	0,1	0,03									0,052
Arcilla	0,01	0,5	0,2	0,002	0,45	0,02	0,15	0,09				
Arena	0,01	1	0,02	<0,005	0,55			0,03				0,029
Yeso				<0,005	0,08							
Mineral de hierro		1	0,5	0,001	0,8			0,17				0,078
Crudo	0,008	1	0,06	0,01	1	0,01	0,5	0,03	0,02	0,6	0,07	
Materias primas alternativas												
Arena de fundición usada	0,03	4,4	0,3					0,02				
Anhidrita/yeso sintético	0,06	1,3	0,1	0,03	1,3							
Escorias de altos hornos	0,01	1	0,6	<0,005	0,2							0,012
Cenizas de los procesos de combustión ~ cenizas de fondo del lignito	0,003	1,4	0,3									
Cenizas volantes de carbón	0,04	2,4	0,3	<0,002	0,8			0,34				0,2
Combustibles convencionales												
Antracita	0,01	3	0,3	0,1	13	0,1	3,3	0,4	0,1	3,3	0,42	
Lignito	0,01	0,7	0,2	0,03	0,11			0,09				0,006
Aceite pesado				0,006								
Coque de turba	0,01	0,09	0,05	0,01	0,71			<0,5				
Combustibles alternativos												
Neumáticos gastados	0,1	1	0,4	0,01	0,4			0,17				

	FZKA, 2003			Renzori <i>et al.</i> , 2010		Bref CLM, 2013		Oerter, 2007	CH, Buwal, 1999			US PCA, 2006
	Min.	Max.	Prom.	Min.	Max.	Min.	Max.	50° percentil	Min.	Max.	Prom.	Prom.
Aceite usado	0,01	2	0,3					0,1	0,001	0,2		
Residuos de madera	0,01	1	0,2					0,18	1	0,31	0,37	
Fraciones de desechos municipales, comerciales e industriales	<0,001	1,4	0,3									
Fraciones de desechos industriales								0,25				
Fraciones de desechos municipales								0,25				
Carne y huesos pulverizados			0,2									
Fangos municipales	0,3	2,5		0,31	1,45				1	5	2,6	
Combustible líquido derivado de desechos				<0,06	0,22							
Combustible sólido derivado de desechos				<0,07	2,77							
Esquisto bituminoso (también materia prima)	0,05	0,3	0,2	0,05	0,3							0,057

Nota explicativa: Min – mínimo; Max – máximo; Prom. – promedio

2.3.2 Comportamiento del mercurio y balances de mercurio

Debido a la gran volatilidad del mercurio elemental y de la mayoría de los compuestos de mercurio, el contenido de mercurio en el clínker es nulo o insignificante (Weisweiler/Keller, 1992; Kirchartz, 1994, págs. 57 y 63; Locher, 2000, pág. 156; Eriksen *et al.*, 2007; Renzoni *et al.*, 2010, págs. 57, X y XIII). A medida que se queman las materias primas y los combustibles, se libera mercurio y se forma un ciclo externo del mercurio.

Como consecuencia del ciclo externo, los concentrados de mercurio quedan entre el precalentador y los dispositivos de reducción del polvo (precipitadores electrostáticos o filtros de bolsa), con frecuencia denominados simplemente filtro de polvo. Sin embargo, una parte del mercurio siempre es emitida en los gases perdidos del horno. Si no se descarta polvo del filtro, casi todo el mercurio que ha entrado saldrá finalmente con las emisiones de gases perdidos (Weisweiler/Keller, 1992; Paone, 2008; Linero, 2011; ECRA, 2013). La razón para esto es que el mercurio no va a parar al clínker; la única manera en que el mercurio puede salir del sistema es cuando se libera con los gases perdidos. A los efectos de cuantificar el enriquecimiento de mercurio en el ciclo externo, así como el porcentaje de su emisión con los gases perdidos, hay que llevar a cabo balances de mercurio.

Hay que insistir en que demora mucho tiempo lograr el balance de mercurio, ya que se debe llevar a cabo en condiciones de estado estable que podría demorar cerca de un mes en lograrlas (Paone, 2008). En consecuencia, el balance debe tener lugar al menos durante una semana, en el transcurso de la cual deben realizarse muestreos muy frecuentes (p.ej., para obtener promedios por hora) a fin de determinar las variaciones. En la práctica, casi nunca se mantiene un período de investigación tan prolongado.

En 2002 se publicó un balance de mercurio en la forma de diagramas de Sankey (Schäfer/Hoenig, 2002), y este balance se ha usado como referencia en numerosas ocasiones (Oerter, 2007; Renzoni *et al.*, 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Zheng *et al.*, 2012; Hoenig, 2013; ECRA, 2013). Los diagramas se reproducen a continuación en la figura 4. Se trata del resultado de un denominado “balance de masa exterior”, en el que el insumo son las materias primas y los combustibles y el producto son el clínker, los polvos eliminados (en caso de desvío del cloro o cuando se extrae el polvo del filtro) y las emisiones a la atmósfera procedentes del horno, el molino de materia prima, el enfriador y el desvío del cloro (Sprung, 1988). El gráfico de la izquierda muestra el balance de mercurio con extracción del polvo del filtro y el de la derecha con extracción del polvo del filtro.

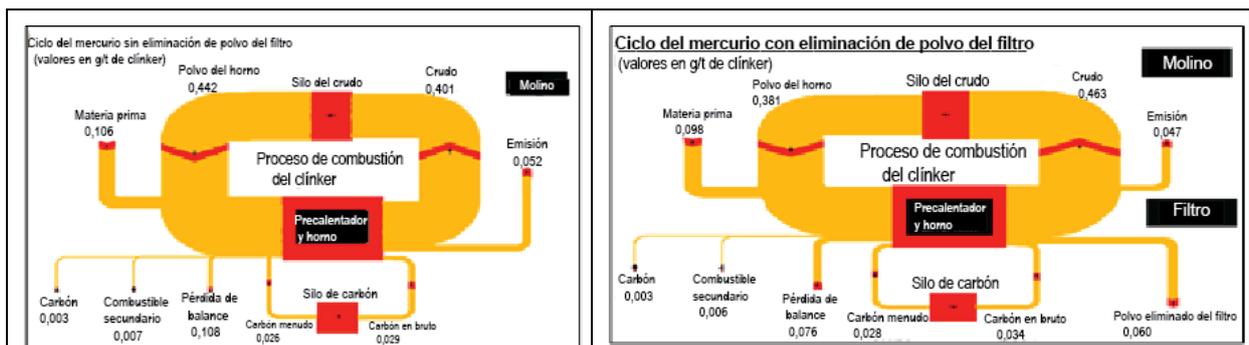


Figura 4: Diagramas de Sankey del balance de mercurio en una planta de producción de clínker sin eliminación de polvo mediante filtros y con ella (Schaefer/Hoenig, 2002)

El balance de mercurio tiene lugar mediante la monitorización constante del mercurio acumulado en los gases de chimenea y tomando centenares de muestras de residuos sólidos (Schäfer/Hoenig, 2001). El diagrama de la izquierda en la figura 4 indica que durante el período de recuperación del balance, solo se produjeron emisiones de la mitad del mercurio de entrada. Sin embargo, sin un control, a la larga, todo el mercurio producirá emisiones que saldrán por la chimenea.

En el diagrama de la derecha se muestra la reducción del ciclo del mercurio cuando el polvo del filtro se elimina del sistema.

En la figura 4 se observa también que el silo de alimentación del horno es un importante depósito de mercurio.

En ambos casos, la pérdida de balance representa el mercurio almacenado en el silo de materia prima del horno durante el período de recuperación del balance y las incertidumbres de la determinación de todos los flujos de masa (de entrada y salida) y de las concentraciones de mercurio.

En el apéndice figuran más detalles sobre el comportamiento del mercurio en las plantas de producción de clínker.

3 Medidas de control de las emisiones de mercurio

En esta sección se describen las medidas de control aplicables a las fuentes nuevas y existentes para reducir las emisiones de mercurio a la atmósfera dimanantes del proceso de producción de clínker. Las medidas de control de las emisiones se suman a las medidas de control descritas en la introducción del documento de orientación sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales, o se usan junto con medidas de control de las emisiones, como controles comunes de las emisiones entre las distintas categorías de fuentes.

El grado específico de control o reducción del mercurio de un proceso de producción de clínker que aplique una o más de las medidas descritas en este documento se puede determinar usando las técnicas de monitorización de las emisiones descritas en la sección 5 de este capítulo y en la introducción del documento de orientación sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales.

3.1 Medidas primarias

3.1.1 Control de entrada

El mercurio entra en el sistema del horno como elemento traza presente de forma natural en la materia prima y, en menor grado, en los combustibles. Para reducir las emisiones de mercurio en las instalaciones de producción de clínker es muy importante seleccionar y controlar cuidadosamente todas las sustancias que entran en el horno a fin de reducir la entrada de mercurio, y además utilizar dispositivos eficaces de control de la contaminación atmosférica.

Muchos hornos tienen condiciones para reducir las emisiones mediante la sustitución de determinados componentes, como la arcilla o la arena con materias primas que tienen niveles de mercurio más bajos que los que se están usando actualmente. Es menos probable que se sustituya la cal, que es la materia prima principal, y no lo sean otros aditivos. La caliza constituye del 75% al 100% de la materia prima empleada para hacer clínker y, por razones económicas, la mayoría de las plantas están situadas donde se extrae piedra caliza. La adquisición de piedra caliza de otros lugares no sería económicamente viable debido al costo de transporte. Además, las canteras de piedra caliza suelen ser propiedad de la fábrica de cemento o de su casa matriz y no podrían ser utilizadas por fábricas de cemento de otros dueños. Las características de la piedra caliza, entre otras el contenido de mercurio, tienen especial importancia a la hora de seleccionar el lugar donde se instalará una nueva fábrica.

Las concentraciones de mercurio en la materia prima (cal, marga o arcilla) varían muchísimo de una cantera a otra. Se dan casos incluso en que las concentraciones de mercurio varían muchísimo en un mismo yacimiento, lo que a veces obliga a extraer el mineral selectivamente. En esos casos, tras realizar un estudio a fondo y un análisis de la cantera, es posible en principio definir partes específicas de la cantera, en las que son más altas las concentraciones de mercurio, y usar piedra caliza de las zonas donde la concentración es menor. Sin embargo, en muchos casos, ese procedimiento es demasiado complejo y no siempre se puede llevar a cabo.

Otras materias primas distintas de la piedra caliza (p.ej., arcilla, esquisto, arena y mineral de hierro) suelen adquirirse de diversas fuentes no cercanas y transportarse a la fábrica. Por eso, las fábricas pueden tener acceso a materias primas con un contenido de mercurio más bajo, aunque habrá que determinar en cada lugar específico el grado en que esto podría ser viable. Posiblemente hagan falta materias primas llamadas “correctivas”, como la bauxita, el mineral de hierro o la arena, para adaptar la composición química de la mezcla de crudo a los requisitos del proceso y a las especificaciones de los productos.

Se utilizan materias primas alternativas en forma limitada para sustituir a las naturales y a las correctivas.

En los casos en que las materias primas alternativas produzcan un aumento considerable de la entrada de mercurio en el sistema, podrán ser sustituidas por otra materia prima alternativa. Las cenizas volantes, por ejemplo, pueden tener un contenido de mercurio más alto o más bajo que las materias primas que estén sustituyendo; por esa razón, la fuente de las cenizas volantes tiene que ser seleccionada cuidadosamente.

El proceso de producción de cemento usa combustibles convencionales como carbón, gas, petróleo, coque y aceite, junto con combustibles alternativos como neumáticos y otros combustibles derivados de desechos. Por eso es muy importante la selección de los combustibles, incluidos los alternativos, con un bajo contenido de mercurio y el uso de un sistema de control de la calidad para garantizar las características de los combustibles usados que permitan reducir las emisiones de mercurio en las instalaciones de producción de clínker.

En general, en los permisos de las fábricas de cemento se especifican las materias primas y los combustibles derivados de desechos cuyo uso o combustión están permitidos. En el permiso también se pueden imponer limitaciones al contenido de mercurio en las materias primas y los combustibles alternativos y asimismo pueden establecerse los requisitos relativos a los análisis periódicos que se deben llevar a cabo y, en caso de un cambio

de materia prima o combustible, los límites que se deben observar. Por ejemplo, el permiso emitido a Cementa AB, Slite, en Suecia, tiene un límite de menos de 2 ppm de mercurio en algunos combustibles derivados de desechos especificados, p.ej. plásticos, neumáticos y aceite usado (Permiso expedido a Cementa AB, 2007).

En el cuadro 2 se ofrecen ejemplos de los valores límite del contenido de mercurio en desechos usados en las fábricas de cemento de algunos países.

Cuadro 2: Ejemplos de valores límite del contenido de mercurio de desechos usados en las fábricas de cemento, valores en mg/kg de materia seca [ppm] (BREF CLM, 2013)

Tipo de desechos	Austria	Alemania	Suiza
Plásticos	2	1,2	
Papel	2	1,2	
Petróleo usado, solventes usados	2	1	
Fangos cloacales	3		
Residuos de combustible en general	0,5		0,5
Desechos usados como materia prima			0,5

Beneficios ambientales logrados

La alimentación constante de materia prima con bajos niveles de mercurio permite lograr bajas emisiones de mercurio. En 2014, el 60% de los combustibles usados en Cementa AB, en Slite (Suecia) eran combustibles alternativos. Debido al bajo contenido de mercurio en la piedra caliza y a un eficaz control de los insumos, las emisiones de mercurio registraron 0,0014 mg Hg/Nm³ (la medida durante el período de muestreo, con mediciones periódicas en las condiciones de referencia de 273 K, 101,3 kPa, 10% de oxígeno y gas seco). La planta cuenta también con un depurador húmedo para la reducción de SO₂, pero no se ha analizado el efecto de este depurador en las emisiones de mercurio.

Aplicabilidad

Se pueden aplicar controles del suministro en todas las fábricas de cemento.

Fábrica de referencia

Cementa AB: Slite (Suecia)

3.2 Medidas secundarias

3.2.1 Extracción de polvo mediante sacudidas

Una tecnología probada para limitar la acumulación de niveles de mercurio en el polvo del horno es la extracción selectiva mediante sacudidas o lo que se conoce como “sangrado” del polvo del horno enriquecido con mercurio.

El polvo del horno enriquecido con mercurio se extrae del polvo y el mercurio que circulan en el horno (véase la figura 4). Tras su extracción, el polvo se reintroduce directamente en el molino de acabado (situado después del horno) con clínker y yeso.

La extracción del polvo mediante sacudidas se puede llevar a cabo de dos maneras distintas:

1. Extracción del polvo mediante sacudidas “con el molino fuera de servicio” (el horno funciona por su cuenta): es eficaz para eliminar el mercurio. El polvo recogido del precalentador registra concentraciones relativamente altas de mercurio porque no se diluye dentro del molino.
2. Extracción del polvo “con el molino en marcha” (el horno y el molino están funcionando en concordancia porque los gases del horno están secando el crudo dentro del molino): este método es menos eficaz para eliminar el mercurio. El polvo recogido del precalentador enriquecido con mercurio se diluye dentro del molino. Cabe señalar que este caso se subdivide en tres configuraciones:
 - Plantas equipadas con un molino vertical => todos los gases del horno pasan por el molino => queda muy poco mercurio en el polvo del filtro => es mejor aplicar solamente la extracción de polvo mediante sacudidas con el molino fuera de servicio; esto se aplica

también a las plantas equipadas con un molino de bolas, que procesan materia prima con un alto contenido de humedad;

- Plantas equipadas con molinos de bolas => algunos gases del horno pueden evitar pasar por el molino => cabría considerar la posibilidad de aplicar parte del polvo del molino extraído mediante sacudidas en el flujo que se desvía del molino, si ese flujo pasa por un filtro de polvo aparte;
- Plantas equipadas con un filtro de purga separado del horno principal y del filtro del molino. Este filtro de purga más pequeño se alimenta con el gas del precalentador. La extracción de polvo mediante sacudidas de este filtro es eficaz siempre y cuando todos los gases restantes pasen por el molino.

Es importante la temperatura del colector de polvo. La presión de vapor del mercurio disminuye considerablemente cuando baja la temperatura (véase la figura 6.5 del apéndice). Además, en la figura 5 se demuestra que la adsorción de mercurio en la superficie de polvo aumenta a medida que baja la temperatura. Este efecto se aplica fundamentalmente al mercurio oxidado y menos al mercurio elemental. Para lograr una buena eficacia con la tecnología de extracción de polvo mediante sacudidas, la temperatura de los gases debe ser inferior a 140°C y, preferiblemente, 120°C o menos. Cuando el molino de materia prima está funcionando, la temperatura de los gases en el filtro suele fluctuar entre 90°C y 120°C. Cuando está fuera de servicio, suele fluctuar entre 140°C y 170°C y puede llegar hasta 200°C. Esto significa que, para que la extracción de polvo con este método sea eficaz, cuando el molino está fuera de servicio la temperatura debe disminuir en la torre de tratamiento o enfriamiento rápido con inyección de aire hasta entre 120°C y 140°C. Reducir la temperatura por debajo de los 140°C mediante enfriamiento por agua a menudo produce corrosión del sistema debido a la condensación de ácido sulfúrico, a menos que las paredes del colector de polvo y los conductos estén bien protegidas con aislamiento. Con frecuencia hay que calentar las tolvas del colector de polvo. Por esa razón, es indispensable la adopción de las medidas técnicas apropiadas para evitar la corrosión.

El polvo precipitado se puede eliminar del sistema no importa cuál sea el tipo de filtro usado. En algunos casos en que se utilizan precipitadores electrostáticos, se ha demostrado que son más eficaces para eliminar solamente el polvo de la última sección (que suele ser la parte más fina de polvo con una superficie específica mayor). Esto no se ha observado en otros casos. El polvo se debe recoger en un silo aparte a fin de tener flexibilidad para seguir usándolo. En muchas fábricas de cemento, el polvo se usa como adición de minerales al cemento, lo cual se ajusta a la mayoría de las normas aplicables al cemento. De no ser posible, el polvo se puede usar para fabricar otros productos, como determinados aglomerantes, pero si esto no es una opción, habrá que tratarlo como desecho.

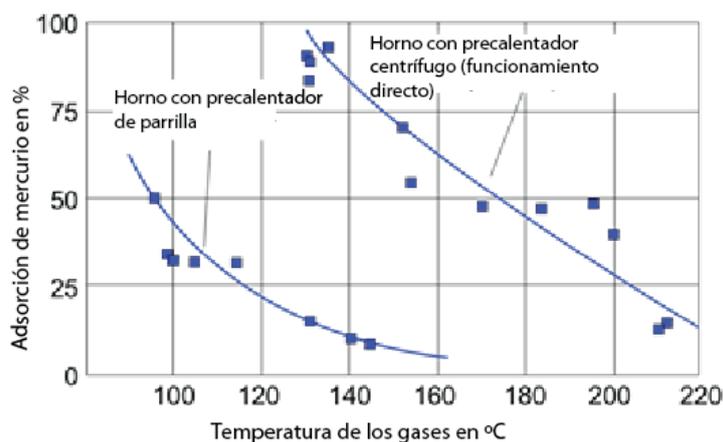


Figura 5: Comparación de la adsorción de mercurio en precalentadores centrífugos y de parrilla según la temperatura del gas limpio (Kirchartz, 1994)

La eficacia de esta técnica puede mejorar añadiendo sorbentes con una gran superficie (p.ej., carbón activado o sorbentes a base de calcio) que tienen propiedades químicas específicas, para aumentar la cantidad de mercurio ligado a partículas (véase la sección 3.2.2).

Beneficios ambientales logrados

El principal beneficio ambiental es la reducción de las emisiones de mercurio. La posible reducción puede ser importante, fundamentalmente según la temperatura de los gases perdidos, el porcentaje de polvo extraído

mediante sacudidas (eliminadas) y la relación entre el modo de funcionamiento directo y compuesto (véase también la figura 6.9 en el apéndice). Es necesario determinar la eficacia de eliminación durante un período de tiempo de al menos varios días o semanas. La experiencia demuestra que, con esta técnica, las emisiones de mercurio se pueden reducir en 10% a 35% (Oerter/Zunzer, 2012; Schäfer/Hoenig, 2001). Las experiencias adquiridas en las plantas de cemento de Alemania demuestran que el uso de esta técnica reduce también las emisiones a la atmósfera de otros compuestos, como amoníaco.

Efectos recíprocos entre los distintos medios

Cuando el polvo extraído mediante sacudidas se usa como adición al cemento, el mercurio estará presente en el producto final. Si el polvo se distribuye uniformemente en el producto final, entonces la concentración de mercurio será parecida a la de las materias primas originales. El contenido de mercurio del producto final se debe monitorizar. Tan pronto el cemento se hidrata, el mercurio se adhiere a la matriz. Cuando en el producto final no se pueda usar polvo extraído mediante sacudidas, será indispensable eliminarlo de la forma apropiada.

Aplicabilidad

En principio, la técnica de extracción de polvo mediante sacudidas se puede aplicar en todas las fábricas de cemento. Es mucho más eficaz en hornos con precalentador y precalcinador mientras el molino de materias primas está fuera de servicio o está desconectado, en caso de que solo una parte de los gases de escape se utilicen en el molino de crudo. En otras configuraciones (es decir, en los hornos secos largos), la tecnología es menos eficaz porque los gases de escape suelen tener una temperatura superior a los 200°C. La eficacia que se puede lograr depende de algunos parámetros, entre ellos:

- La relación entre el mercurio oxidado y el elemental en los gases de escape
- La relación entre las operaciones con el molino fuera de servicio y con el molino en marcha
- La relación entre la capacidad del molino y la capacidad del horno
- La temperatura de los gases de escape que se puede lograr en las operaciones con el molino fuera de servicio
- La disponibilidad de un silo aparte para el polvo extraído
- Las posibilidades de usar el polvo
- El nivel de enriquecimiento de mercurio en el sistema (un enriquecimiento más bajo significa que hay que eliminar más polvo o crudo del sistema)

Gastos

En el caso de instalaciones que todavía no aplican la extracción de polvo mediante sacudidas, será necesario realizar inversiones adicionales en sistemas de transporte del polvo, silos de almacenamiento y dosificadores para el molino de cemento.

Instalaciones de referencia

- Cemex: Brooksville, Florida (Estados Unidos)

3.2.2 Extracción de polvo mediante sacudidas e inyección de sorbentes

La extracción de polvo mediante sacudidas sumada a la inyección de sorbentes logra una mayor eficacia de eliminación del mercurio que la extracción de polvo mediante sacudidas por sí sola. Los sorbentes suelen inyectarse mientras el molino de materia prima está fuera de servicio con el objeto de limitar al máximo las emisiones en este modo de funcionamiento, lo que también reduce la cantidad de sorbente necesaria para controlar las emisiones de mercurio a los niveles deseados. Con la excepción de algunos pocos casos (con condiciones de alimentación específicas), la inyección de sorbentes no hace falta cuando el molino de materia prima está funcionando debido a que la captación de mercurio en el molino es suficiente para mantener sus emisiones a los niveles deseados.

En el mercado existen varios tipos de sorbentes, p.ej., carbón, carbón activado, lignito activado (coque de lignito), zeolitas y mezclas minerales reactivas que contienen arcilla activa o compuestos de calcio.

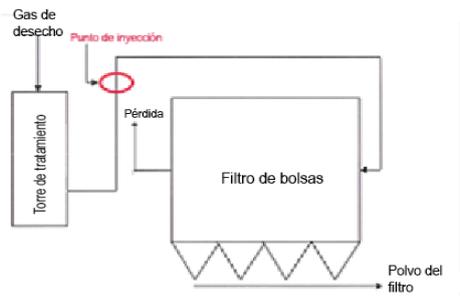


Figura 6: Ilustración de la inyección de lignito activado (coque de lignito) en los gases de combustión entre torre de tratamiento y el filtro de bolsa (Lafarge Wössingen, 2015)

La temperatura de los gases de combustión debe ser lo más baja posible, preferiblemente menos de 130°C, para que la eficacia de adsorción sea alta. La inyección se puede llevar a cabo por medio de una gran bolsa que contenga el sorbente y un dispositivo para dosificar.

Tras iniciarse la dosificación del sorbente, en un par de minutos se podrá observar la reducción de las emisiones de mercurio (figura 7).

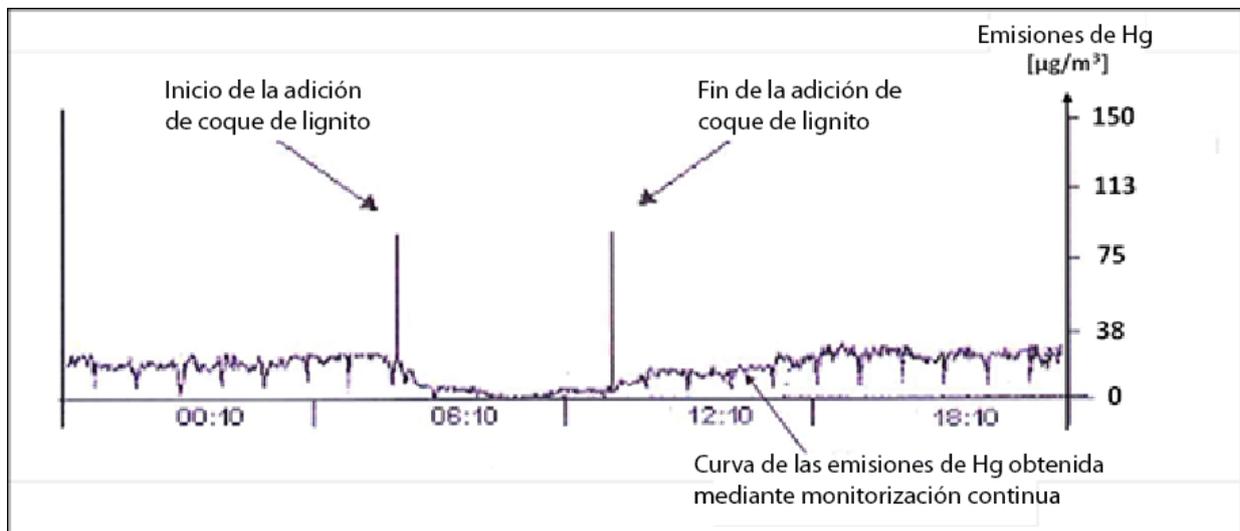


Figura 7: Ejemplo de reducción de las emisiones de mercurio mediante inyección de coque de lignito; la curva de emisión se obtuvo de la monitorización continua del mercurio presente en los gases perdidos de la chimenea (basado en Lafarge Wössingen, 2015)

El uso de sorbentes requiere la eliminación del polvo contaminado con el sorbente cargado de mercurio. Por esta razón, la inyección de sorbente se puede considerar una medida para aumentar la eficacia de la captación del polvo sacudido. Debido a que la técnica de sacudir el polvo funciona mejor con mercurio oxidado que con mercurio elemental, la capacidad de adsorción puede seguir aumentando mediante aditivos como bromo, azufre o compuestos más complejos con propiedades químicas parecidas. En pocas fábricas de cemento, los sorbentes impregnados con bromos o azufre se han usado para aumentar la eficacia de la captación del mercurio.

Cuando el objetivo es reducir las emisiones máximas, el período de dosificación puede durar solo unas horas al día. Entonces es más probable que se pueda añadir el polvo con el sorbente cargado de mercurio al molino de cemento. En caso de inyección continua, posiblemente haya que eliminar por separado el polvo y el sorbente cargado de mercurio, ya que la adición al cemento de grandes cantidades de polvo con sorbente cargado de mercurio puede surtir efectos adversos en la calidad del cemento. Si en el molino de cemento se usa el polvo extraído como componente del cemento, habrá que monitorizar sus posibles efectos en la calidad del cemento.

Beneficios ambientales logrados

La extracción de polvo mediante sacudidas junto con la inyección de sorbentes puede lograr niveles de emisión de mercurio muy bajos. Las emisiones de mercurio se pueden reducir en 70% a 90% (Lafarge Wössingen, 2015). El nivel de emisión depende de la meta de concentración que previsiblemente deba lograr el sistema. En Alemania, algunas fábricas de cemento han instalado sistemas de inyección de sorbentes para mantener los niveles de emisión de mercurio por debajo de 0,03 mg/Nm³ como valor medio diario y 0,05 mg/Nm³ como valor medio cada media hora en las condiciones de referencia 273 K, 101,3 kPa, 10% de oxígeno y gas seco. En la planta Lafarge Zement Wössingen de Walzbachtal (Alemania), se ha logrado una concentración de mercurio por debajo de 28 µg/Nm³ (valor medio diario en las condiciones de referencia 273 K, 101,3 kPa, 10% de oxígeno y gas seco).

Efectos recíprocos entre los distintos medios

Cuando el polvo extraído mediante sacudidas se usa como adición al cemento, el sorbente y el mercurio formarán parte del producto final. Si el polvo se distribuye uniformemente en el producto final, entonces la concentración de mercurio será parecida a la de las materias primas originales. En este caso, el contenido de mercurio del producto final debe ser monitorizado. Sin embargo, no se deberán producir emisiones de mercurio a la atmósfera a partir de estos productos. Es más, el efecto del sorbente en la calidad del cemento debe ser monitorizado y controlado. Si el polvo extraído mediante sacudidas no se puede usar en el producto final, hay que eliminarlo de la manera apropiada.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a instalaciones nuevas y existentes. En los Estados Unidos y Alemania se ha informado del uso de sorbentes para reducir las emisiones de mercurio a la atmósfera.

La extracción de polvo mediante sacudidas e inyección de sorbentes es más costosa que cuando se aplica por sí sola. Sin embargo, debido a que la eficacia de la extracción de polvo mediante sacudidas depende mucho de factores específicos del lugar, es mucho más aplicable la inyección de sorbentes y puede lograr, en general, niveles de emisión de mercurio más bajos.

Gastos

Cuando se trata de reducir las emisiones máximas, en casos en que el sorbente se dosifica solo algunas horas al día, los gastos de funcionamiento son bajos. Solo se tienen que sufragar los gastos en electricidad (ventilador y dosificador) y el consumo de sorbentes (cerca de una tonelada diaria). Los gastos de funcionamiento estimados rondan los 0,2 euros por tonelada de clínker (1 tonelada de coque de lignito activado, 168 kWh y 2.300 toneladas de clínker al día, a precios de Alemania en 2015). Con estos niveles, lo más probable es que el sorbente contenido en el polvo de los filtros se pueda añadir al molino de cemento. En consecuencia, no habrá que incurrir en gastos de eliminación adicionales.

En caso de inyección continua, si el polvo con sorbente cargado de mercurio no se puede añadir al molino de cemento, hay que eliminarlo de la manera apropiada.

Los costos de inversión (adquisición e instalación) de un sistema de inyección de sorbentes rondan entre 50.000 y 100.000 dólares, según el proveedor y la capacidad de la planta.

Instalaciones de referencia

- Lafarge Zement Wössingen GmbH, Walzbachtal (Alemania) (vendida a CRH en 2015)
- Cemex OstZement GmbH, Rüdersdorf (Alemania)
- Holcim Zementwerk Beckum-Kollenbach (Alemania) (antes Cemex)
- Lehigh Cement: Cupertino, California (Estados Unidos)
- Lehigh Cement: Tehachapi, California (Estados Unidos)

3.2.3 Inyección de sorbentes con cámara de filtros pulidores

En esta técnica, el sorbente se inyecta después del control principal de las partículas en combinación con un filtro pulidor para eliminar el sorbente cargado de mercurio. Según sean los requisitos relativos a la eliminación de las emisiones de mercurio, el sorbente se puede inyectar continuamente o para reducir las emisiones máximas que suelen ocurrir mientras el molino de materias primas está fuera de servicio.

A los efectos de evitar la mezcla de sorbente cargado de mercurio con el polvo del precalentador, el sorbente (p.ej., carbón activado) se inyecta en los gases de combustión después del control de polvo principal y se usa un segundo filtro de polvo o lo que se conoce como cámara de filtros “pulidores” para captar el carbón gastado. En

la industria del cemento no es común ese segundo filtro de polvo porque requiere inversión de capital adicional. A continuación, en la figura 8 se muestra el uso de la inyección de sorbente con una cámara de filtros pulidores.

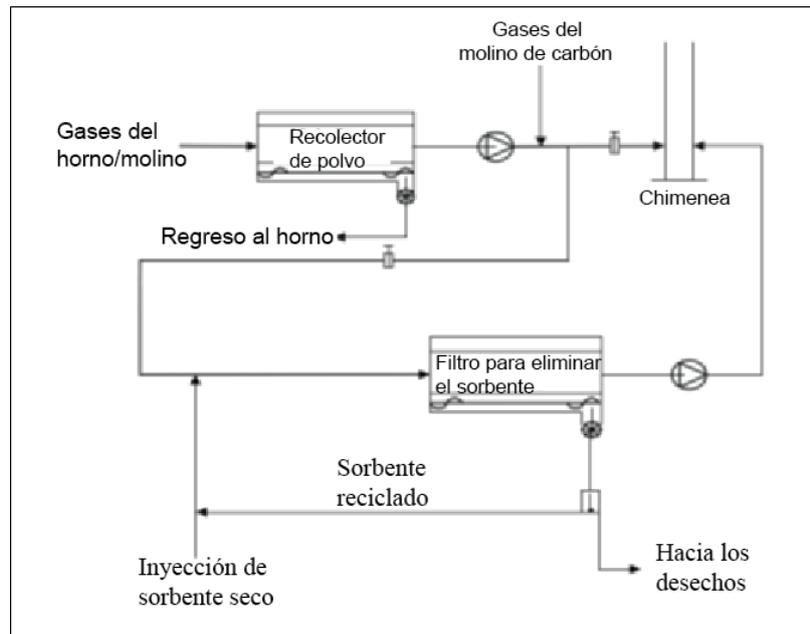


Figura 8: Inyección de carbón activado a continuación del filtro de polvo que requiere otro filtro para la eliminación del sorbente (Paone, 2009, p 55)

Algunas variables afectan la adsorción de mercurio en los sorbentes y, por ende, la eficacia del control del mercurio. Esas variables son (Zheng, 2011):

- Especiación y concentración del mercurio
- Propiedades físicas y químicas del sorbente, como distribución del tamaño de las partículas, estructura y distribución de los poros y características de la superficie
- Temperatura de los gases de combustión
- Composición de los gases de combustión
- Concentración de sorbentes (es decir, cantidad de inyección)
- Tiempo de contacto entre el mercurio y el sorbente
- Idoneidad de la dispersión del sorbente en el flujo de gases que contienen mercurio.

Por otra parte, el tipo de bolsa del filtro y la relación aire-material del filtro afectan también la cantidad de mercurio que se puede adsorber, por tal motivo el filtro pulidor debe tener el tamaño adecuado.

Los resultados de un estudio realizado para determinar los principales parámetros de diseño de una instalación de control de las emisiones de mercurio de tamaño natural en una fábrica de cemento de los Estados Unidos demostraron que, cuando se trata de lograr el máximo control del mercurio, el carbón activado no tratado logra prácticamente los mismos resultados que el carbón activado tratado con halógeno, y además evita otros posibles problemas relacionados con el uso de halógenos, por ejemplo, el de corrosión (US Cement, 2007). Por otra parte, la temperatura de los gases perdidos debe ser baja para lograr altos coeficientes de adsorción (Renzoni et al, 2010).

Beneficios ambientales logrados

El uso de la inyección de carbón activado, junto con las cámaras con filtros pulidores, puede lograr una eliminación del mercurio del 90% (Barnett, 2013).

Efectos recíprocos entre los distintos medios

El polvo cargado de mercurio de este proceso se debe eliminar de la manera apropiada.

Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar en todos los hornos de cemento. Según las necesidades generales de eliminación de las emisiones de mercurio establecidas, el sorbente se puede inyectar de forma continua o para reducir las

emisiones máximas que suelen producirse durante las operaciones en que el molino de materias primas está fuera de servicio.

En una fábrica de cemento de los Estados Unidos se ha instalado y funciona con éxito un sistema de inyección de carbón activado, en el que el carbón activado se inyecta en los gases de combustión después que pasan por la cámara de filtros pulidores, a fin de controlar las emisiones de mercurio. La planta cuenta con un sistema de hornos, que consta de precalentador y precalcinador, e incluye un horno rotatorio, la torre del precalentador y la torre del precalcinador, así como el correspondiente sistema de control de la contaminación atmosférica. La planta cuenta con un molino de materia prima incorporado, donde los gases que salen del sistema de hornos son dirigidos hacia el molino de materia prima para proporcionar el calor que deshidrata las materias primas. Durante el funcionamiento de la planta, mientras el molino está fuera de servicio (aproximadamente 15% del tiempo de funcionamiento), los gases se desvían del molino y van directamente al sistema de filtración. La planta tiene un consumo anual de casi 1,5 millones de toneladas de materia prima y una capacidad de producción de un poco menos de un millón de toneladas de clínker anuales (US Cement, 2007).

Gastos

En el análisis de los gastos de instalación de un sistema de inyección de carbón activado para controlar el mercurio en un horno de cemento, llevado a cabo por el Organismo de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA), se incluye una cámara de filtros pulidores. Esos gastos se estimaron a partir de los gastos estimados originalmente para las calderas eléctricas. Usando como factor común la cantidad de flujo de gas, se incrementaron en escala los costos de control de los servicios públicos para derivar los costos de control de los hornos de cemento Portland. Los factores de costo de capital y costo anual (dólar/tonelada corta de clínker) se determinaron usando los costos de las calderas y los datos del flujo de gas correspondientes a calderas de diferentes tamaños. En los Estados Unidos, los costos totales de inversión en la instalación de la inyección de sorbentes con una cámara de filtros pulidores en un nuevo horno de 1,2 millones de toneladas cortas anuales se calcularon en 3,2 millones de dólares (en valores del dólar de los Estados Unidos en 2005). Los costos anualizados se calcularon en 1,1 millones de dólares anuales (US Cement, 2010 Cost).

En el Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (BREF CLM, 2013), el costo de inversión de un sistema de filtros de polvo (filtros de bolsa o precipitadores electrostáticos) fluctúa entre 2,1 millones y 6,0 millones de euros para un horno de 3.000 toneladas diarias.

Fábrica de referencia

- Ash Grove Cement: Durkee, Oregon (EE.UU.)

3.3 Medidas de control de múltiples contaminantes

Los dispositivos de control de la contaminación atmosférica instalados para eliminar NO_x y SO_x también pueden lograr beneficios paralelos de la captación del mercurio y son especialmente eficaces en las emisiones de mercurio oxidado.

3.3.1 Depurador húmedo

El depurador húmedo es una técnica probada para la desulfuración de los gases de combustión en los procesos de producción de clínker, en que hace falta el control de las emisiones de SO₂.

En un depurador húmedo, el SO_x es absorbido por un líquido o una suspensión acuosa, que se atomiza en una torre rociadora. El absorbente es carbonato de calcio. Los depuradores húmedos aportan las eficacias de eliminación más altas de los gases ácidos solubles entre todos los métodos de desulfuración de gases de combustión con los factores de exceso estequiométrico más bajos y la tasa de producción de desechos sólidos más baja. Sin embargo, los depuradores húmedos reducen también significativamente el HCl, el polvo residual, el NH₃ y, en menor medida, los metales, en particular las emisiones de mercurio.

La suspensión acuosa se atomiza a contracorriente hacia los gases de escape y se recoge en un tanque de reciclado en el fondo del depurador, donde el sulfito que se forma se oxida con el aire como sulfato para formar sulfato de calcio dihidratado. El dihidrato se separa y, según las propiedades físico-químicas del yeso, este material se puede usar en el molino de cemento mientras que el agua regresa al depurador.

Los compuestos gaseosos de mercurio oxidado son solubles en agua y pueden ser absorbidos en la suspensión acuosa de un sistema de depuradores húmedos y, por consiguiente, una fracción de los vapores de mercurio oxidado en estado gaseoso se puede eliminar con eficacia. Sin embargo, el mercurio elemental en estado gaseoso es insoluble en agua y, por tanto, no es absorbido en esas suspensiones acuosas. La especiación entre el mercurio oxidado y el mercurio elemental puede variar considerablemente entre un horno y otro y también depende de las condiciones de funcionamiento del horno durante el proceso, todo lo cual afectará la cantidad de

mercurio que se eliminará en el depurador húmedo. En los procesos de desulfuración húmeda, el yeso es un subproducto que se usa como sustituto del yeso natural añadido al clínker en el molino de acabado.

Beneficios ambientales logrados

En los Estados Unidos, cinco hornos de cemento utilizan los depuradores húmedos instalados para controlar las emisiones de SO₂, que también controlan las emisiones de mercurio a la atmósfera. En un estudio de los gases de chimenea y los datos de los cinco depuradores húmedos que utilizan piedra caliza se pudo determinar que hasta el 80% de las emisiones totales de mercurio a la atmósfera estaban bajo control (es decir, se habían eliminado) (Barnett, 2013). La eficacia de eliminación será menor en las plantas de cemento que registran altas concentraciones de mercurio elemental en los gases de escape.

Aplicabilidad

Por regla general, en las fábricas de cemento con altas emisiones de SO₂ se usa un depurador húmedo.

En el caso de las fábricas de cemento, esta técnica es la más eficaz cuando las emisiones de mercurio predominantes adoptan la forma de óxido. Si se registran niveles importantes de mercurio elemental, los depuradores húmedos no son eficaces a menos que se utilicen aditivos que oxidan el mercurio.

Efectos recíprocos entre los distintos medios

- El mercurio fue desplazado por la producción de un subproducto como el yeso.

Efectos recíprocos entre los distintos medios (no relacionados con el mercurio)

- Aumento del consumo de energía
- Aumento de la producción de desechos derivados de la desulfuración de los gases de combustión (DGC) y de la producción de desechos adicionales cuando se lleva a cabo el mantenimiento
- Aumento de las emisiones de CO₂
- Aumento del consumo de agua
- Posibles emisiones al agua y aumento del riesgo de contaminación de esta
- Aumento de los gastos operacionales
- Sustitución del yeso natural

Gastos

En 2000, se informó de gastos de inversión de 7 millones de euros en un depurador en Castle Cement (que incluyeron modificaciones en la planta) y de gastos operacionales cercanos a 0,9 euros por tonelada de clínker. En 1998 Cementa AB de Suecia incurrió en gastos de inversión cercanos a los 10 millones de euros y gastos operacionales cercanos a 0,5 euros por tonelada de clínker. Con una concentración inicial de SO₂ de hasta 3.000 mg/Nm³ y una capacidad de horno de 3.000 toneladas de clínker diarias, los gastos de inversión a finales de los años noventa ascendieron a entre 6 millones y 10 millones de euros y los gastos operacionales fueron de 0,5 a 1 euro por tonelada de clínker. Para una fábrica de cemento con una capacidad de 1.100 toneladas diarias, se calculó que un depurador húmedo que funcionara con miras a una reducción del 75% del SO_x incurriría en gastos de inversión de 5,5 millones de euros, costos variables de funcionamiento de 0,6 euros por tonelada de clínker y un total de gastos de 3 euros por tonelada de clínker (datos de 2000, período de 10 años, tipo de interés del 4%, con inclusión de los gastos en electricidad, fuerza de trabajo y costo de la cal). En 2008, la industria europea del cemento informó de gastos de inversión de entre 6 millones de euros y 30 millones de euros y gastos de funcionamiento de entre 1 euro y 2 euros por tonelada de clínker (BREF CLM 2013).

En los Estados Unidos, los gastos totales de capital para la instalación de un depurador húmedo en un horno nuevo de 1,2 millones de toneladas cortas anuales, que incluyen el costo de un sistema de monitorización continua de las emisiones (SMCE), se calcularon en 25,1 millones de dólares por horno (a valores del dólar de los EE.UU. en 2005). Los gastos anualizados, incluidos los de monitorización, se estimaron en 3,6 millones de dólares anuales por horno (US Cement, 2010 Cost).

Instalaciones de referencia

- Cementa AB: Slite (Suecia)
- Holcim: Midlothian, Texas (Estados Unidos)
- Lehigh Cement: Mason City, Iowa (Estados Unidos)

3.3.2 Reducción catalítica selectiva

La reducción catalítica selectiva (RCS) reduce las emisiones de NO_x mediante la inyección de NH₃ o urea en el flujo de gases que reacciona en la superficie de un catalizador a temperaturas cercanas a los 300°C o 400°C. El uso de la técnica de RCS se ha generalizado en la reducción de NO_x en otras industrias (centrales eléctricas caldeadas con carbón, incineradores de desechos) y se ha aplicado en la industria del cemento desde los años noventa (CEMBUREAU, 1997; Países Bajos, 1997) en seis fábricas de cemento de todo el mundo (Alemania, los Estados Unidos e Italia). El catalizador de la RCS consiste en una cuba de cerámica, que se impregna con compuestos que reaccionan catalíticamente, como el V₂O₅ o los óxidos de otros metales. La finalidad fundamental de la técnica de RCS es reducir a nitrógeno, por medios catalíticos, el contenido de NO y NO₂ de los gases de escape.

En la industria del cemento, se consideran básicamente dos sistemas: una configuración con bajo contenido de polvo entre un extractor de polvo y la chimenea y una configuración con alto contenido de polvo entre un precalentador y un extractor de polvo. Los sistemas con gases de escape de bajo contenido de polvo requieren el recalentamiento de los gases de escape después de extraído el polvo, lo que puede ocasionar gastos adicionales en energía y pérdidas de presión. Los sistemas con alto contenido de polvo no requieren recalentamiento, debido a que la temperatura de los gases perdidos a la salida del precalentador suele estar en el rango de temperatura correcto para la operación de RCS. Por otra parte, la carga con alto contenido de polvo antes de pasar por el filtro no plantea problema para los sistemas con bajo contenido de polvo; por consiguiente, estos sistemas permiten que el catalizador esté funcionando por mucho más tiempo. Además, se instalan a una temperatura más baja (flujo de volumen más pequeño), lo que permite que el catalizador tenga un menor número de capas.

La experiencia adquirida en el sector energético permite afirmar que, como efecto colateral, en la superficie de los catalizadores para la RCS, el mercurio elemental se oxida hasta cierto punto. Este mercurio oxidado tiene más probabilidades de ser eliminado en los dispositivos de control de la contaminación atmosférica situados al final del proceso, por ejemplo, en el filtro de polvo, lo que significa que con la técnica de RCS, el mercurio elemental se transformará en formas químicas que son más fáciles de captar.

En estos momentos se están llevando a cabo investigaciones exhaustivas para mejorar la aplicabilidad de la tecnología de RCS para la reducción del NO_x en la industria del cemento. En las investigaciones realizadas en las fábricas de cemento europeas (Alemania, Austria, Italia) se ha observado el efecto de oxidación en el mercurio elemental, si se aplica la técnica de RCS en los gases de escape de las fábricas de cemento. La eliminación del mercurio solo se puede lograr si el sistema de captación se sitúa después del catalizador de la RCS. Esto quiere decir que funciona en combinación con la RCS con alto contenido de polvo, pero no con la RCS (con bajo contenido de polvo) al final del proceso.

Beneficios ambientales logrados

Como beneficio ambiental indirecto, el mercurio elemental se transforma parcialmente en mercurio oxidado. Como efecto colateral, puede mejorar la captación de Hg en combinación con la extracción de polvo mediante sacudidas y un depurador húmedo.

Efectos recíprocos (distintos de los relacionados con el mercurio) entre los distintos medios

La demanda de energía de una fábrica de cemento aumenta en 5 a 6 kwh por tonelada de clínker, lo que disminuye el rendimiento energético del proceso y aumenta las emisiones indirectas de gases de efecto invernadero. Además, se producen desechos adicionales que contienen metales raros.

Experiencia operacional

Actualmente están en funcionamiento cuatro instalaciones de reducción catalítica selectiva en fábricas de cemento de Europa y algunas más están funcionando (o en experimentación) en todo el mundo. Será necesario seguir investigando la cuantificación del efecto oxidante del mercurio.

Aplicabilidad

El efecto de oxidación del mercurio se puede lograr solo en las fábricas de cemento equipadas con un sistema de reducción catalítica selectiva del polvo de alto rendimiento porque este se instala a la entrada del sistema de recolección de polvo. Se puede lograr una mayor reducción del mercurio en combinación con la extracción de polvo mediante sacudidas o con un depurador húmedo.

Gastos

Los resultados del uso de la técnica de RCS han registrado un nivel de gastos de 1,25 a 2,00 euros por tonelada de clínker, según el tamaño de la fábrica y la eficacia de eliminación del NO_x requerida. Entre los factores

económicos de la técnica de RCS predominan los gastos de inversión. El uso de catalizadores aumenta los gastos de funcionamiento debido a un mayor consumo de energía causado por la caída de presión y la limpieza del aire para el catalizador. Los gastos de funcionamiento específicos de la RCS han disminuido a cerca de 1,75 a 2,0 euros por tonelada de clínker (BREF CLM, 2013).

Instalaciones de referencia

- RCS con alto contenido de polvo: Schwenk Zement KG: Mergelstetten (Alemania)
- LaFarge: Joppa, Illinois (Estados Unidos)

3.3.3 Filtro de carbón activado

Mediante adsorción a base de carbón activado se pueden eliminar de los gases de escape algunos contaminantes como SO₂, compuestos orgánicos, metales (incluidos los metales volátiles como el mercurio y el talio), NH₃, compuestos de NH₄, HCl, HF y polvo residual (después de pasar por un precipitador electrostático o un filtro textil). El filtro de carbón activado se construye como un lecho empacado con paredes de partición modulares. El diseño modular permite que los tamaños de los filtros se adapten a diferentes caudales de procesamiento de los gases y a la capacidad del horno (BREF CLM, 2013).

En principio, el adsorbedor consiste en varios lechos empacados verticales de filtros con coque de lignito. Cada lecho de filtros se subdivide en un lecho delgado (0,3 m) y otro grueso (1,2 m). Un ventilador prensa los gases perdidos del filtro de bolsa a través del adsorbedor de coque de lignito. La altura del lecho es de unos 20 m. En el primer lecho delgado, los gases perdidos se someten a un tratamiento de limpieza previa, mientras que en el segundo lecho grueso, se siguen eliminando contaminantes de los gases perdidos. El coque de lignito saturado se recicla externamente y es sustituido por coque fresco o reciclado. Este intercambio tiene lugar a intervalos breves (cada tres horas) en forma semicontinua. El coque fresco se carga solamente en los lechos gruesos a través de cubetas de distribución y va a parar abajo al lecho de filtros (a unos 0,3 m/d). En los lechos delgados, el coque se mueve hacia abajo a cerca de 1,2 m/d y, por esa razón, se llama adsorbedor de lecho móvil. En el fondo de los lechos de filtro grueso, el coque de lignito se retira y, por medio de bandas transportadoras con elevadores, se vuelve a reciclar en los lechos delgados. En consecuencia, se logra una operación a contracorriente. En 2007, el antiguo precipitador electrostático fue sustituido por un filtro de bolsas bien diseñado para lograr bajos contenidos de polvo antes de pasar al adsorbedor.

Beneficios ambientales logrados

La característica más importante del filtro de carbón activado es la eficacia de la eliminación simultánea de una amplia gama de contaminantes. De resultados de ello, la eficacia de eliminación es muy alta. Solo algunos hidrocarburos de cadena corta muy volátiles (moléculas C1 a C4) no se captan y el benceno no se elimina del todo. Sin embargo, todos los demás contaminantes orgánicos, en particular los contaminantes orgánicos persistentes (COP) y también algunos metales pesados volátiles, sobre todo el mercurio y el talio, son adsorbidos con una eficacia de más del 90%. Además, el dióxido de azufre se reduce en más del 90% (Schoenberger, 2009).

Efectos recíprocos entre los distintos medios

Hay que eliminar como es debido desechos, como el carbón activado agotado con mercurio y otros contaminantes como las dibenzo(p)dioxinas y furanos policlorados (PCDD/F).

Efectos recíprocos entre los distintos medios (no relacionados con el mercurio)

El efecto recíproco entre los distintos medios más importante es el aumento del consumo de electricidad debido a la caída de presión del adsorbedor.

Aplicabilidad

La única instalación existente que utiliza filtro de carbón activado en la industria del cemento se encuentra en la fábrica de cemento de Siggenthal (Suiza). El horno de Siggenthal es un horno precalentador centrífugo de cuatro etapas con una capacidad de 2000 toneladas diarias de clínker. Las mediciones demuestran una gran eficacia de eliminación de SO₂, metales y PCDD/F. Durante un ensayo de cien días de duración, las variaciones de la concentración de SO₂ a la entrada del filtro registraron entre 50 y 600 mg/Nm³, mientras que las registradas a la salida estuvieron siempre muy por debajo de 50 mg/Nm³. Las concentraciones de polvo disminuyeron de 30 mg/Nm³ a muy por debajo de 10 mg/Nm³ (BREF CLM, 2013). En todos los sistemas de horno por vía húmeda se puede instalar un filtro de carbón activado. La monitorización y el control de temperatura y del CO son sumamente importantes para esos procesos a fin de prevenir incendios en el filtro de coque (BREF CLM, 2013).

Gastos

El sistema instalado en Siggenthal incluye también un proceso de reducción no catalítica selectiva (RNCS) y, en 1999, la ciudad de Zurich financió cerca del 30% del costo total de inversión de aproximadamente 15 millones de euros. Se hizo la inversión en este sistema de reducción para que la fábrica de cemento pudiera usar como combustible los fangos cloacales enriquecidos. Los gastos de funcionamiento posiblemente aumenten (BREF CLM, 2013).

Instalaciones de referencia

La única instalación de referencia en el sector del cemento es la de filtro de carbón activado (adsorbedor de lecho móvil a base de coque de lignito) de la fábrica de cemento de Holcim en Siggenthal (Suiza). No obstante, en otros sectores, sobre todo en el de incineración de desechos, se han aplicado también los adsorbedores de lecho móvil a base de coque de lignito.

4 Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Las emisiones de mercurio se pueden reducir aplicando medidas primarias como el control de la cantidad de mercurio que entra al horno, y medidas secundarias como la extracción de polvo mediante sacudidas y la inyección de sorbentes. El mercurio se puede controlar también como beneficio paralelo de la aplicación de técnicas de control de múltiples contaminantes, como los depuradores húmedos, la reducción catalítica selectiva y los filtros de carbón activado.

Las emisiones de mercurio notificadas demuestran que la mayoría de las fábricas de cemento del mundo registran emisiones de mercurio inferiores a 0,03 mg/Nm³. En un informe sobre el mercurio en la industria del cemento (Renzoni *et al.*, 2010), se llegó a la conclusión de que muchos valores estaban por debajo de 0,001 mg de Hg/Nm³ (por debajo del límite de detección) y muy pocos valores rebasaban 0,05 mg Hg/Nm³.

El grado de eficacia indicativo logrado con las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales en las instalaciones de producción de clínker nuevas y ya establecidas para el control de las emisiones de mercurio a la atmósfera es inferior a 0,03 mg Hg/Nm³ como promedio diario o la media durante el período de muestreo, en las condiciones de referencia de 273 K, 101,3 kPa, 10% de oxígeno y gas seco.

Este grado de eficacia indicativo se logra, por regla general, aplicando técnicas mencionadas en el presente documento de orientación. Sin embargo, los factores específicos que tal vez impidan que una planta logre el nivel de emisión son por ejemplo:

- Un alto contenido de mercurio en el yacimiento de piedra caliza local;
- Diseño y modo de funcionamiento, así como las condiciones de la instalación;
- Los períodos de muestreo, en que se monitorizan las emisiones de mercurio a la atmósfera.

4.1 Medidas primarias

La selección y el control cuidadosos de la materia prima y los combustibles que entran en el horno constituyen una manera eficaz de reducir y limitar las emisiones de mercurio. Para reducir la entrada de mercurio en el horno, se pueden adoptar las medidas siguientes:

- Aplicar los requisitos de límites del contenido de mercurio en las materias primas y los combustibles;
- Usar un sistema de control de la calidad de la materia prima, sobre todo en el caso de materias primas derivadas de desechos y combustibles, para el control del contenido de mercurio en la materia prima;
- Emplear materias primas con bajo contenido de mercurio, de ser posible, y evitar el uso de desechos con alto contenido de mercurio.
- Aplicar la extracción selectiva, si las concentraciones de mercurio varían en el yacimiento, de ser posible;
- Seleccionar el lugar donde se instalará la nueva planta, teniendo en cuenta el contenido de mercurio del yacimiento de piedra caliza.

4.2 Medidas secundarias

Se debe tomar en consideración la posibilidad de aplicar algunas medidas secundarias, de ser necesario.

Las emisiones de mercurio a la atmósfera se pueden reducir mediante la sacudida y recogida del polvo en lugar de reincorporarlo a la materia prima. Una manera de seguir aumentando la eficacia de la extracción del polvo mediante sacudidas es bajar la temperatura de descarga del gas al salir de la torre de tratamiento a menos de 140°C para acelerar la precipitación de mercurio y sus componentes durante la filtración del polvo. El polvo recogido se puede usar en el acabado del cemento o en la fabricación de otros productos. De no ser posible, tiene que ser tratado como desecho y eliminado según lo establecido.

Con la extracción del polvo mediante sacudidas, en combinación con la inyección de sorbentes, se logra una eficacia de eliminación del mercurio más alta que con la extracción mediante sacudidas por sí sola. Normalmente los sorbentes se inyectan cuando el molino de materia prima está fuera de servicio a fin de reducir la emisión máxima en esta etapa de la operación. Este procedimiento puede lograr niveles de emisión de mercurio muy bajos; las emisiones se pueden reducir en 70% a 90%. El nivel de emisiones depende de la meta de concentración que se haya programado lograr con el sistema.

Cuando se usa la inyección de sorbentes con una cámara de filtros pulidores, el sorbente se inyecta en los gases de combustión situada después del control principal de polvo y se usa un segundo filtro de polvo o una cámara de filtros pulidores para captar el sorbente agotado. Según el requisito general obligatorio de eliminar las emisiones de mercurio, se puede inyectar el sorbente de forma continua o reducir las emisiones máximas, que

suelen producirse mientras el molino de crudo se encuentra fuera de servicio. El uso de inyección de carbón activado junto con una cámara de filtros pulidores puede lograr una eficacia de control del 90% en la eliminación del mercurio. Cuando se emplean estas tecnologías, hay que tomar en consideración que la valorización del polvo extraído mediante sacudidas en la producción de cemento puede verse limitada y que posiblemente se produzcan desechos adicionales.

Aditivos como el bromo, que intensifican la oxidación del mercurio, pueden aumentar también la eficacia de eliminación del mercurio lograda por la inyección de sorbentes.

4.3 Medidas de control de múltiples contaminantes

Los dispositivos de control de la contaminación atmosférica instalados para eliminar óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno también pueden lograr beneficios paralelos de la captación de mercurio.

El depurador húmedo es una técnica establecida para la desulfuración de los gases de combustión en el proceso de fabricación de cemento. Los compuestos gaseosos de mercurio oxidado son solubles en agua y pueden ser absorbidos en la suspensión acuosa de un depurador húmedo y, por consiguiente, se podrá eliminar con más eficacia una fracción mayor de los vapores de mercurio oxidado en estado gaseoso. Sin embargo, el mercurio elemental en estado gaseoso es insoluble en agua y, por esa razón, no es absorbido en esas suspensiones acuosas a menos que se usen aditivos para oxidar el mercurio.

La técnica de RCS reduce catalíticamente el NO y el NO₂ a N₂ en los gases de escape y, como efecto secundario, el mercurio elemental se oxida hasta cierto punto. Este mercurio oxidado se puede eliminar mejor del flujo de gases en otro filtro de polvo o en un depurador húmedo. Este efecto colateral se puede usar con la técnica de RCS en caso de un alto contenido de polvo, pero no con la RCS cuando el contenido de polvo es bajo (tratamiento final).

Los contaminantes como el SO₂, los compuestos orgánicos, los metales (entre ellos los volátiles como el mercurio y el talio), el NH₃, los compuestos de NH₄, el HCl, el HF y el polvo residual (después de pasar por el precipitador electrostático o un filtro textil) se pueden eliminar de los gases de escape mediante adsorción con carbón activado. El filtro de carbón activado se construye como lecho empacado con paredes de partición modulares. El diseño modular permite adaptar los tamaños de los filtros a diferentes flujos de gases y capacidades de hornos.

Cuando se usan estas técnicas, se deben considerar los efectos recíprocos entre los distintos medios, como el cambio de los flujos de mercurio a productos como el yeso en un depurador húmedo, o la posibilidad de producir desechos adicionales como el carbón activado agotado que debe eliminarse debidamente.

5 Monitorización

5.1 Introducción

Los aspectos generales e interrelacionados del ensayo, la monitorización y la presentación de informes se analizan en el capítulo sobre monitorización del documento de orientación sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales. En esta sección se analizarán aspectos específicos inherentes a los procesos de producción de cemento.

El objetivo de un plan de presentación de informes sobre las emisiones tiene un efecto importante en el tipo de monitorización seleccionado para determinada instalación. En consecuencia, el ensayo y la monitorización forman parte del método de balance de materia (basado en el muestreo y el análisis de la materia prima de entrada) y de la medición de las emisiones (salida) en la chimenea.

Se pueden establecer límites a las emisiones de mercurio en la fabricación del cemento como la media de un determinado período (p.ej., 8 horas, 12 horas, 24 horas, 30 días) o se pueden especificar para un período más breve (p.ej., 30 minutos) a fin de impedir niveles máximos elevados. También se pueden establecer límites de emisión en relación con la cantidad de mercurio por cantidad de clínker producido (p.ej., mg/t de clínker producido), como en los Estados Unidos, y en relación con la concentración ($X \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ a $Y\%$ de O_2 , base seca) en la chimenea, como es el caso de Europa. En algunos casos, también se establecen límites a la cantidad de mercurio presente en la materia prima y los combustibles, fundamentalmente cuando se usan alternativas. El ensayo y la monitorización de las emisiones de mercurio a la atmósfera en la producción de cemento tienen que tomar en consideración todas las condiciones establecidas para el caso específico que esté siendo sometido a ensayo o monitorizado en la instalación.

5.2 Puntos de muestreo del mercurio en la fabricación de cemento

Según la entrada y salida de mercurio en la producción de clínker que se analiza en párrafos anteriores de este documento, los principales elementos de muestreo del mercurio en la fabricación de cemento serían:

- Para el método basado en el balance de materiales: las materias primas no tratadas y los combustibles, el polvo recogido y eliminado del sistema
- Para la medición de las emisiones; la emisión de gases de chimenea

La medición de las emisiones es importante para comparar los valores límite de las emisiones, si se han establecido. En la figura 1 del capítulo 1 se muestra un esquema de los suministros y los productos principales de una fábrica de cemento, que son posibles aspectos para la monitorización del mercurio.

5.3 Formas químicas del mercurio en la fabricación de cemento

Respecto del método de balance de materiales, el enlace químico del mercurio y los materiales sólidos tiene poca importancia, debido al poco riesgo que existe de perder una parte del mercurio durante el muestreo y el análisis. Sin embargo, hay que prestar atención durante el almacenamiento y tratamiento de las muestras que contienen mercurio, ya que algunas se pueden perder debido a la adsorción en contenedores o al calentamiento de la muestra durante el tratamiento (p.ej., molturación).

En lo que respecta a las mediciones de los gases de chimenea, el mercurio puede estar presente en la forma de mercurio elemental u oxidado (Hg(I) o Hg(II)), en forma de vapor (véase el apéndice). También puede existir en forma adsorbida en partículas. El muestreo y análisis deben abarcar todas las formas del mercurio. Debido a que el análisis y la detección se centran en el mercurio elemental, el mercurio oxidado debe convertirse en mercurio elemental. Se supone que los compuestos de mercurio oxidado producido en el horno de cemento sean, por ejemplo, HgCl_2 , HgO , HgBr_2 , HgI_2 , HgS y HgSO_4 . Si bien los métodos de muestreo discretos (muestras por puntos) pueden aplicarse a los estados gaseoso y sólido, los sistemas de emisión continua miden solo el vapor debido a que se utiliza un filtro de partículas para proteger el instrumento. El método puede ser lo suficientemente exacto para medir el mercurio gaseoso, si se aplica una reducción eficaz del polvo debido a que el contenido de mercurio ligado a partículas es muy bajo cuando las concentraciones de polvo son bajas.

5.4 Métodos de muestreo y medición del mercurio en la fabricación de cemento

Los métodos de muestreo y medición del mercurio en la fabricación del cemento son, en el caso del balance de materia, el muestreo y análisis de los sólidos de la materia prima y los combustibles no tratados, el polvo extraído de los filtros; y en el caso de la medición de las emisiones, el muestreo de determinados puntos, el método semicontínuo y el método contínuo en la chimenea, el proceso de control y la temperatura del gas en el filtro de polvo.

5.4.1 Balance de materia (método indirecto)

Las principales vías en que el mercurio sale del sistema de hornos de cemento son las emisiones de la chimenea y el polvo de los hornos de cemento, si se extrae del horno.

El balance másico del mercurio en el sistema puede proporcionar una mejor estimación de las emisiones que las mediciones por puntos de la combustión. La variabilidad de los niveles de mercurio en los combustibles y en la materia prima y la representatividad de las muestras influirá en los resultados de una muestra por puntos.

En el método de balance de materia, el muestreo de la materia prima, los combustibles y el polvo recogido debe constituir una muestra representativa. Si se coincineran los desechos, la variabilidad de la composición podría ser mayor y habría que poner más cuidado a fin de obtener una muestra representativa.

Para el muestreo del material que entra en el proceso de fabricación de cemento se pueden aplicar las normas de muestreo y las de preparación inicial de muestras sólidas que se van a analizar de la American Society for Testing and Materials (ASTM) y de Europa, respectivamente, que fueron elaboradas para el muestreo del carbón (normas ASTM D2234¹ y D2013² y norma EN 932-1³).

El muestreo se debe llevar a cabo periódicamente y puede contemplar una muestra compuesta al final de determinado período. Por ejemplo, se pueden recoger muestras de materia prima, combustible y polvo diariamente o cada semana, según la variación del contenido de mercurio. Si cada semana se recogen muestras de los componentes de la materia prima y los combustibles, las muestras compuestas cada mes se prepararán con las muestras semanales. Todos los meses se debe analizar cada muestra compuesta para determinar las concentraciones de mercurio representativas de ese mes específico.

Los métodos analíticos usados para determinar la concentración de mercurio pueden ser los de la EPA o la ASTM, por ejemplo EPA 1631⁴ o 7471b⁵. El análisis químico se lleva a cabo mediante espectroscopía de absorción atómica de vapor frío (CVAAS) o espectroscopía de fluorescencia atómica de vapor frío (CVAFS) o mediante espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La tasa mensual de suministro (suministro másico de mercurio por mes) es tanto el producto de la concentración de mercurio de las muestras mensuales como la masa respectiva de los componentes de la materia prima y los combustibles introducidos en el proceso. La tasa de suministro consecutivo de mercurio durante 12 meses (suministro másico de mercurio por año) es la suma de las doce cifras distintas registradas cada mes.

Ventajas⁶: bajo costo anual con relación a los métodos continuos o semicontínuos (suponiendo un muestreo mensual y una muestra compuesta de una semana por cada mes); representatividad de la exactitud media respecto de los promedios de emisión a largo plazo; precisión media; los resultados se presentan fundamentalmente en mercurio total.

Desventajas: poca exactitud a niveles de emisión bajos; el método tal vez no sea utilizable para demostrar el cumplimiento de los límites de emisión con arreglo a los límites impuestos a las emisiones.

5.4.2 Métodos manuales para la medición por puntos del mercurio (Métodos por borboteadores)

Los métodos manuales de muestreo y análisis de los gases de chimenea en la fabricación de cemento desempeñan una importante función en la verificación del cumplimiento en el mundo en desarrollo, y se utilizan con frecuencia con ese fin. En pocos países desarrollados (Alemania, Estados Unidos), los reglamentos están cambiando los requisitos de muestreo por puntos y análisis continuos (SMCE mediante analizador o trampas sorbentes) en la chimenea, que proporcionan una mejor caracterización de las emisiones. La medición de las

¹ ASTM Method D2234: Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal.

² ASTM Method D2013: Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis.

³ European Standard EN 932-1: Tests for general properties of aggregates. Methods for sampling.

⁴ US.EPA Method 1631: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Revision E, agosto de 2012.

⁵ US.EPA Method 7471b: Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 2, febrero de 2007.

⁶ Las ventajas y desventajas de todos los métodos, en el caso de instalaciones alimentadas con carbón, se basan fundamentalmente en: E. Mazzi, Glesmann, S., Bell, A (2006). Canada Wide Standards Mercury Measurements methodologies for coal-fired power plants. EPRI-EPA-DOE-AW&MA Power Plant Air Pollutant Control "MEGA" Symposium, 28 a 31 de agosto de 2006, Baltimore, Maryland (Estados Unidos), <http://www.ires.ubc.ca/files/2010/05/MazziMegapaper152006final.pdf>.

emisiones de mercurio por métodos manuales puede formar parte de una campaña anual para medir las emisiones de otros contaminantes en la fabricación de cemento.

Las normas de medición por puntos del mercurio son fundamentalmente las de los Estados Unidos y Europa. El Japón tiene sus propias normas, que pueden ser diferentes en cuanto a la forma de medir el mercurio. En el capítulo sobre monitorización del documento de orientación sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales se presentan y se describen brevemente los métodos de ensayo usuales de muestreo y medición del mercurio en las emisiones de gases de chimenea en Europa (métodos de EN) y en los Estados Unidos (métodos de la US EPA y la ASTM), que se pueden usar en las fábricas de cemento.

En el caso de los hornos con molinos de materia prima en línea, una cuestión fundamental relacionada con todo tipo de muestreo de los gases de chimenea es que las emisiones de mercurio suelen variar mucho según el modo de funcionamiento del molino. Los ensayos que se realizan durante los modos de funcionamiento con el molino andando y fuera de servicio son necesarios para cuantificar las emisiones a largo plazo.

Ventajas: gasto anual más bajo en relación con los métodos continuo, discontinuo y del balance de masa; por regla general el mercurio se determina como parte de una gran campaña de medición de diversos contaminantes para reducir los costos; la medición por puntos se ha usado en todo el mundo; exactitud y precisión media a alta a bajos niveles de emisión; es posible la especiación del mercurio.

Desventajas: debido a que los resultados corresponden a un breve período, es imposible tener un panorama claro de las emisiones en el transcurso del tiempo; la representatividad media a largo plazo carece de exactitud; y el método tal vez no se pueda usar para demostrar el cumplimiento de los límites de emisión con arreglo a la manera en que se han establecido los límites.

5.4.3 Mediciones durante un período prolongado

5.4.3.1 Sistemas de monitorización de trampas sorbentes

El método semicontínuo usa material sorbente para atrapar las emisiones de Hg que serán sometidas a análisis posteriormente mediante espectroscopía de fluorescencia atómica de vapores fríos. Este método puede caracterizar con exactitud las emisiones de una fábrica de cemento y tal vez no sea tan costoso como el SMCE, además es más fácil ponerlo en marcha y mantenerlo. Los métodos de referencia se describen en el capítulo sobre monitorización del documento de orientación sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales.

En los Estados Unidos, los sistemas de monitorización que usan trampas sorbentes están autorizados para la monitorización de emisiones de mercurio de las fábricas de cemento. Los sistemas que usan trampas sorbentes no se han aprobado como sistemas de monitorización de las emisiones de mercurio en la Unión Europea, debido a que el límite de emisión se ha definido como el promedio diario y, en parte, a que, a nivel nacional, los límites se establecen para un período más breve aún. En los Estados Unidos, se entiende por valor límite de las emisiones la media registrada de 30 días (consecutivos), por lo que la medición con ese sistema es admisible y prácticamente todos la usan.

Ventajas: costo medio anual comparado con otros métodos mencionados; alta exactitud de los bajos niveles de mercurio; representatividad media a alta de las emisiones medias a largo plazo; alta precisión.

Desventajas: posible obstrucción de las trampas sorbentes debido a las elevadas emisiones de mercurio consiguientes, p. ej., cuando el molino está fuera de servicio; el método tal vez no se pueda usar para demostrar el cumplimiento de los límites de emisiones según la manera en que se establezcan los límites de emisión; el método no proporciona datos continuos sobre el mercurio que se puedan usar para poner en funcionamiento controles del mercurio de la manera más eficaz.

5.4.4 Sistemas de monitorización continua de las emisiones de mercurio

La monitorización continua de las emisiones es un instrumento importante para conocer más a fondo las fluctuaciones en el tiempo de las emisiones de mercurio dimanantes de fuentes estacionarias que guardan relación con su funcionamiento y controlar el funcionamiento de los dispositivos de reducción del mercurio. En Europa, algunos países, como Alemania y Austria, han establecido la obligación de instalar sistemas de monitorización continua de las emisiones de mercurio (SMCE del mercurio) en las fábricas de cemento que utilizan combustibles alternativos.

En Alemania, desde 2000 se han tenido que instalar SMCE del mercurio en los hornos de cemento que utilizan combustibles alternativos. En los años noventa se instaló la primera generación de SMCE del mercurio, que fue sometida a ensayos de idoneidad entre 1994 y 2001. La experiencia demostró que, a pesar de haberse completado con éxito los ensayos de la idoneidad del SMCE, a la larga, surgieron dificultades en la práctica en

relación con su funcionamiento estable. Con el tiempo se fueron modificando y perfeccionando los instrumentos, como parte de la experiencia adquirida con su uso.

En 2013, en los Estados Unidos se aprobó un reglamento definitivo en el que se establecían normas de emisión para los contaminantes orgánicos peligrosos aplicables a la industria de fabricación de cemento Portland, que incluía límites específicos para el mercurio. De conformidad con este reglamento, las fábricas de cemento sujetas a limitaciones de las emisiones de mercurio tienen la obligación de cumplir las normas sobre el mercurio mediante el funcionamiento de los SMCE del mercurio o un sistema de monitorización basado en trampas sorbentes.

Ventajas: exactitud media a alta a bajos niveles; alta representatividad de los promedios a largo plazo; precisión media a alta; suministro continuo de datos que se pueden usar para poner en marcha controles del mercurio de la manera más eficaz.

Desventajas: costo anual más elevado en comparación con otros métodos; procedimiento para garantizar la calidad periódicamente, personal experimentado para atender las necesidades de calibración y mantenimiento; requiere calibración de las operaciones de pulverización de la materia prima tanto de entrada como de salida, porque normalmente los niveles de mercurio exceden los del molino calibrado en el lapso en que el molino está fuera de servicio.

6 Apéndice

6.1 Comportamiento del mercurio en las fábricas de producción de clínker

Dado que la temperatura es el parámetro más importante a los efectos del comportamiento del mercurio y sus compuestos en el sistema de producción del clínker, las diferentes especies de mercurio y las condiciones de reacción se explicarán conforme al perfil de temperaturas (véase la figura 6.1), empezando por el extremo más caliente que es la cámara de combustión principal del horno rotatorio y terminando por el filtro de polvo y las emisiones de la chimenea.

Además, la figura 6.1 muestra el perfil de temperaturas y ofrece una síntesis no exhaustiva de los demás sustancias que posiblemente participen en la reacción y los respectivos productos de la reacción. Vale decir también que, en principio, las especies de mercurio son de tres tipos: mercurio elemental (Hg^0) y las formas mercuriosas (Hg^+) y mercúricas (Hg^{2+}).

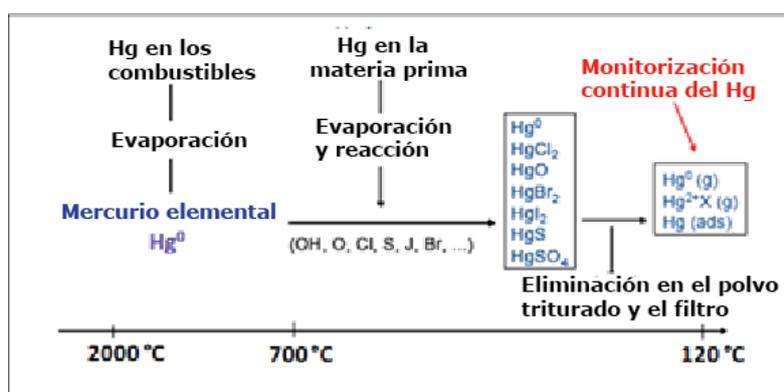


Figura 6.1: Posibles reacciones de conversión del mercurio en el proceso de producción del clínker (Renzonei *et al.*, 2010; Oerter/Zunzer, 2011; ECRA, 2013)

Son tres los posibles puntos de entrada del mercurio (cámara de combustión principal, cámara secundaria y precalcinador, y crudo) cuya importancia se analizará como procede.

Cámara de combustión principal y horno rotatorio

Los cálculos del equilibrio termodinámico indican que cuando la temperatura registra de 700°C a 800°C, solo el mercurio elemental está presente en la fase gaseosa (Martel, 2000; Schreiber *et al.*, 2005; Krabbe, 2010). Esto es importante para la cámara de combustión principal y el horno rotatorio donde las temperaturas de los gases llegan a los 2000°C (véase la figura 3). De manera que todos los compuestos de mercurio que entran en el sistema a través de la cámara de combustión principal se transforman en mercurio elemental y salen del horno para entrar en el precalentador. Como ya se señaló antes, el clínker prácticamente no contiene mercurio alguno.

Precalentador

En el precalentador existen condiciones de reacción complejas con un perfil de temperaturas de la etapa gaseosa de unos 900°C a 1000°C a la entrada del horno y 270°C a 450°C después del precalentador. En caso de que en la instalación se desvíe el cloro, se podrá extraer una parte del mercurio elemental, una parte del cual será adsorbido en el polvo del filtro y la otra parte se emitirá a la atmósfera. El mercurio elemental del horno puede ser transformado en parte en otras especies en el precalentador.

Ya se explicó en otros párrafos el proceso de alimentación de mercurio a través de la cámara de combustión principal. El siguiente punto de entrada es la cámara de combustión secundaria, como podrían ser los combustibles que se utilizan (convencionales o derivados de desechos) para calentar el horno o el precalcinador (véase la figura 3). A temperaturas por encima de 700°C a 800°C, el mercurio presente en los combustibles se convertirá en mercurio elemental, que, como ya se explicó antes, se puede transformar en otras especies de mercurio en el precalentador.

En las plantas de producción de clínker, las principales especies de mercurio tienden a ser mercurio elemental, cloruro de mercurio (HgCl_2) y óxido de mercurio (HgO); otras especies de mercurio tienen menos importancia (ECRA 2013). Estas tres especies son sumamente volátiles. La descomposición del óxido de mercurio tiene lugar a temperaturas que superan los 400°C.

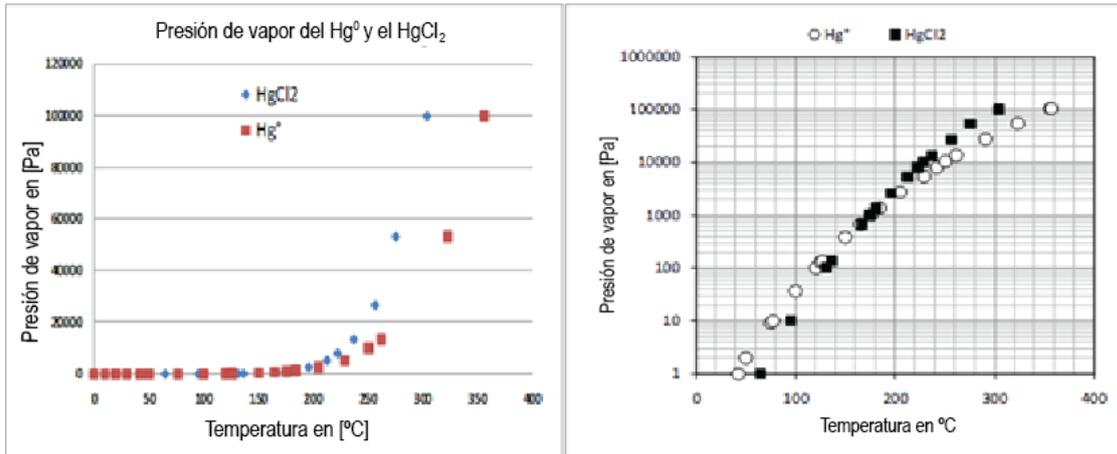


Figura 6.2: Dependencia entre la presión de vapor de Hg⁰ y HgCl₂ y la temperatura (el gráfico de la izquierda muestra la escala lineal y el de la derecha, la logarítmica) (Holleman-Wiberg, 1985; CRC Handbook, 1976; CRC Handbook, 1995; CRC Handbook, 2012)

La presión de vapor del mercurio elemental y el cloruro de mercurio aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura, como se muestra en la figura 6.2, que indica las curvas correspondientes en escala lineal y logarítmica.

Los números muestran la gran volatilidad de estas especies de mercurio. En consecuencia, se volatilizan en el precalentador y permanecen en estado gaseoso. Estas propiedades físico-químicas se confirman en las pruebas de volatilización del crudo, que representa el tercer suministro. Estas pruebas indican que el crudo contiene diferentes especies de mercurio que se volatilizan entre los 180°C y los 500°C. En la figura 6.3, el gráfico de la izquierda muestra las curvas de volatilización del mercurio de cuatro crudos diferentes.

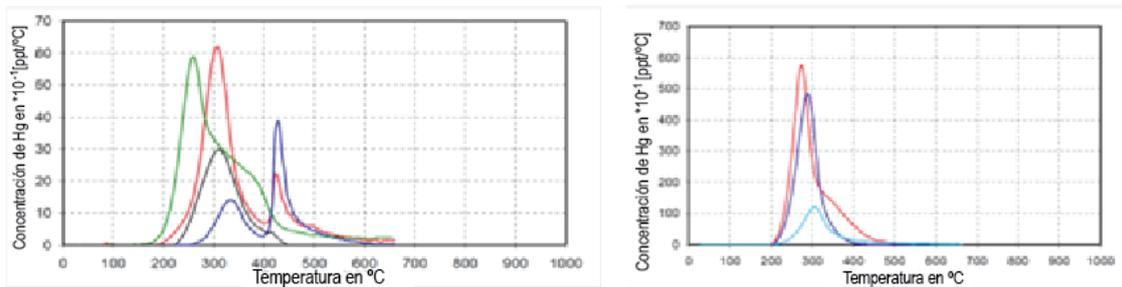


Figura 6.3: Curvas de volatilización del Hg de 4 crudos (diagrama de la izquierda) y de 3 polvos de filtro (diagrama de la derecha) (AiF, 2008)

Al ser comparadas, las curvas de volatilización correspondientes a los polvos del filtro son más estrechas (180°C a 400°C), e indican la presencia de mercurio elemental, cloruro de mercurio y óxido de mercurio al ser adsorbidas a la superficie de las partículas de polvo (gráfico de la derecha en la figura 6.3).

La mencionada gama de temperaturas de volatilización de las especies de mercurio significa que la mayor parte del mercurio presente en el crudo se ha volatilizado ya en los dos primeros extractores de polvo de la parte superior del precalentador (AiF, 2008; Paone, 2008; Renzoni *et al.*, 2010). Debido a la cinética de la reacción, en el precalentador no se puede producir una volatilización del 100%, pero sí algo cercana, que se completará totalmente en el horno.

Ya se señaló que el mercurio se enriquece entre el precalentador y el filtro de polvo debido a la formación del mencionado ciclo externo. La disminución de la temperatura del gas y la adsorción significan que, en cierta medida, se elimina mercurio (fundamentalmente según la temperatura del gas) con el polvo del filtro que se recicla al crudo para ser alimentado al precalentador donde el mercurio se vuelve a volatilizar. De esa manera se forma el ciclo externo del mercurio, como se ilustra en la figura 6.4, donde se consideran tanto el reciclado del polvo del filtro como su eliminación.

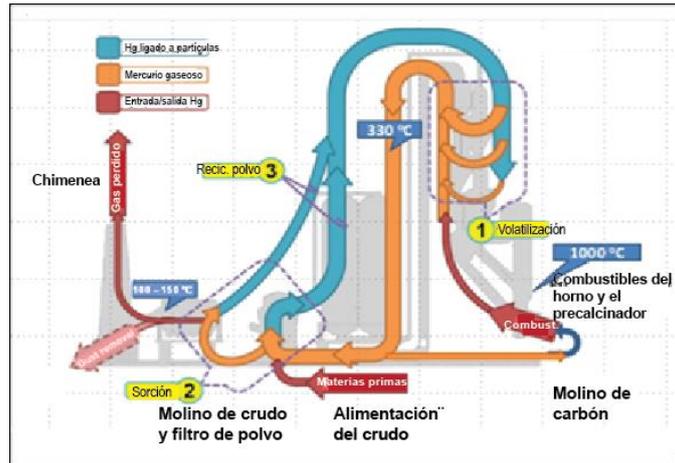


Figura 6.4: Ciclo externo del mercurio en una planta de producción de clínker que recicla y elimina el polvo del filtro (basado en Sikkema *et al.*, 2011)

El gas que sale del precalentador suele contener un 5% a 10% de polvo específico del clínker, o sea, 50 a 100 g de polvo por kg de clínker. Las plantas modernas tienen extractores de polvo más eficaces en la parte superior. En estos casos, el contenido de polvo específico del clínker no llega al 5%. Directamente después del precalentador, la mayoría de las especies de mercurio siguen permaneciendo casi completamente en estado gaseoso y sin ligarse a las partículas. El calor de los gases perdidos se recupera además mediante intercambio de calor cuando pasan por el molino para secar el crudo. En casi todos los sistemas modernos que tienen un molino de rodillos, el gas no se somete a tratamiento antes de entrar en el molino; por otra parte, en el molino se rocía agua para controlar la temperatura de salida. En los sistemas de molino de bolas, a veces se usa la atomización de agua para controlar la temperatura de salida del molino, pero lo más frecuente es que una cantidad de gas caliente extraído del molino se ajuste para controlar la temperatura de salida y el resto del gas se desvía y pasa alrededor del molino, y muchas veces atraviesa la torre de tratamiento situada antes del filtro (o se combina con el gas de salida del molino antes de entrar en el filtro). La inyección de agua en la torre de tratamiento se usa siempre en las operaciones con el molino fuera de servicio.

El enfriamiento del molino de materias primas o de la torre de tratamiento produce la primera gran transformación de las especies de mercurio del estado gaseoso a las partículas de polvo. También se produce una pequeña cantidad de polvo en la torre de tratamiento.

En el molino de materias primas tiene lugar el intercambio de calor y, por eso, el gas se sigue enfriando. En caso de una temperatura del orden de 0°C a 400°C, se ha demostrado que la presión de vapor aumenta exponencialmente. Lo mismo ocurre con las temperaturas de cerca de 90°C a 190°C en que funcionan los filtros de polvo (figura 6.5).

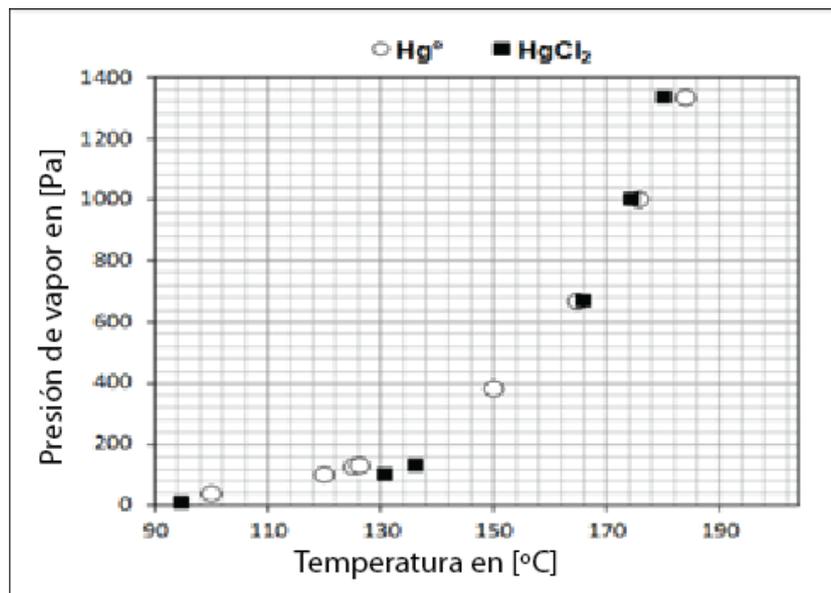


Figura 6.5: Dependencia de la presión de vapor respecto del Hg⁰ y el HgCl₂ a temperaturas entre 90°C y 190°C (Schoenberger, 2015)

Cuando observamos la curva, parece lógico que la minimización de la temperatura de los gases perdidos dé por resultado un porcentaje más alto del mercurio ligado a partículas, que se puede eliminar en el filtro de polvo. En condiciones de eliminación optimizadas, se eliminará un porcentaje muy elevado de partículas de polvo. Por eso, a temperaturas de los gases perdidos por debajo de 130°C, la eficacia de eliminación del mercurio supera el 90% (Kirchartz, 1994, pág. 79; Oerter, 2007; Hoenig, 2013; ECRA, 2013).

En la modalidad de funcionamiento compuesta (el molino funcionando), los gases de escape pasan al molino para secar la materia prima. En la mayoría de los casos, parte de los gases del precalentador evitan pasar por el molino y por eso no se pueden enfriar de la misma manera antes de ser mezclados con los que salen del molino antes de entrar al filtro.

Del silo, el mercurio, junto con el crudo, regresa al precalentador y allí se vuelve a volatilizar y es eliminado de nuevo. De esta manera se forma el ciclo. En consecuencia, el silo actúa como un gran separador y depósito y contiene la mayor parte del mercurio total presente en todo el sistema en un momento determinado (véase la figura 6.4).

En el caso del modo de funcionamiento directo, el gas que sale del precalentador pasa todo por la torre de tratamiento, no por el molino, y se dirige al filtro de polvo; entonces el gas no se enfría de la misma manera que lo hace en el modo de funcionamiento compuesto. En consecuencia, por una parte, el polvo del precalentador (con su contenido de mercurio) no se diluye con el crudo y, por la otra, la temperatura de los gases (los gases perdidos) es más alta porque no se produce intercambio de calor en el crudo.

Se hizo un estudio de la relación entre el ciclo externo, el enriquecimiento del mercurio, la influencia de la temperatura de los gases perdidos y los modos de funcionamiento, que fue presentado con lujo de detalles por primera vez en 2001 (Schäfer/Hoenig, 2001). Las cifras presentadas en esa publicación se han publicado varias veces (VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni *et al.*, 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013). En la figura 6.6 se muestra uno de los gráficos de cómo funcionan la curva de emisiones de mercurio (los valores se determinaron de forma continua), la temperatura correspondiente de los gases perdidos y la duración de los modos de funcionamiento compuesto y directo con el reciclado del polvo del filtro que se ha eliminado, es decir durante un período de una semana.

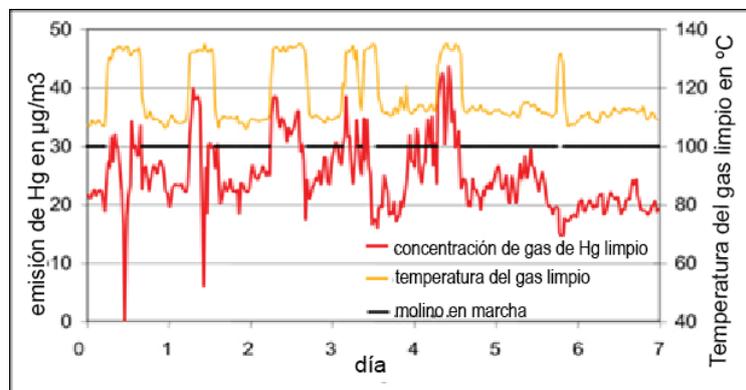


Figura 6.6: Emisiones de mercurio de un horno rotatorio seco para la producción de clínker sin reciclado del polvo del filtro durante una semana con indicación de la temperatura de los gases perdidos después de pasar por el precipitador electrostático (temperatura del gas limpio) y el tiempo de permanencia en el molino de materia prima (en marcha), según Schäfer/Hoenig, 2001, citado también en VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni *et al.*, 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013

Ha quedado claramente demostrado que la temperatura de los gases perdidos y las emisiones son más altas en el modo de funcionamiento directo. Esto se debe al enriquecimiento del mercurio en el ciclo externo durante el modo de funcionamiento compuesto. El porcentaje de tiempo en el modo directo fue de cerca del 26%. Un porcentaje menor de este modo se suele relacionar con factores de enriquecimiento más altos. El ejemplo de 2001 demuestra a las claras que las emisiones de mercurio son más altas durante el funcionamiento directo pero la diferencia es menor en un factor de dos; por otra parte, otras plantas informan de factores mucho más altos: de hasta 400 (Linero, 2011).

Las razones de que existan diferentes factores son:

- El contenido de polvo en el gas que sale del precalentador: gracias a los extractores de polvo nuevos o modernizados del precalentador, el contenido de polvo es menor y, por eso, después de la precipitación a temperaturas más bajas, la concentración de mercurio en el polvo es más alta.
- La relación entre el modo de funcionamiento directo y el compuesto: suele ser de entre 50:50 y 90:10. En proporciones más altas, el mercurio puede enriquecerse más en el ciclo externo y, por eso, aumenta el factor de las emisiones de mercurio entre los modos de funcionamiento compuesto y directo.
- La temperatura del gas de desecho: mientras más baja es la temperatura de los gases perdidos, menor es la presión de vapor y mayor la precipitación de especies de mercurio en partículas de polvo.
- La eficacia de eliminación del filtro de polvo: en otros tiempos, las concentraciones de polvo emitidas eran de 50 a 100 mg/Nm³. Desde que comenzaron a aplicarse los filtros de bolsa con un mejor diseño, se están logrando concentraciones de polvo de menos de 10 o incluso menos de 1 mg/Nm³. Junto con las bajas temperaturas de los gases perdidos, esto también contribuye a disminuir las emisiones de mercurio.

Otro factor importante es la eliminación del polvo del filtro mediante una válvula y la medida en que se elimina el polvo del filtro. En la figura 6.7 se muestra el esquema de uso de una válvula para eliminar el polvo del filtro.

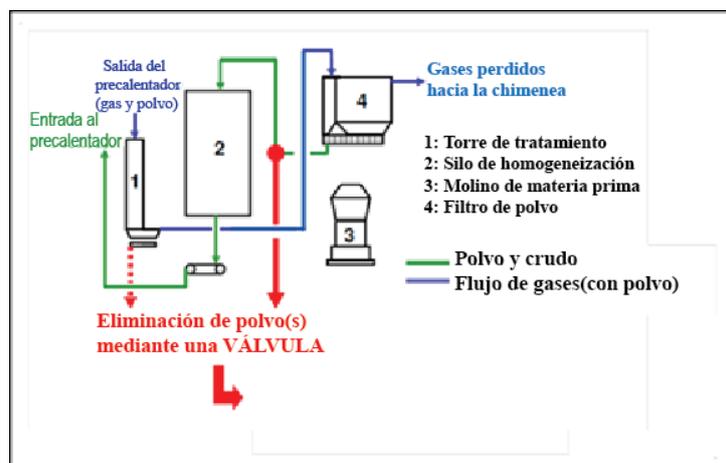


Figura 6.7: Esquema de la instalación de una válvula para eliminar el polvo del filtro (Waltisberg, 2013)

Por consiguiente, la emisión de mercurio es más constante, como se indica en la figura 6.8. No obstante, el período señalado es relativamente breve (cinco días) y la relación entre el funcionamiento directo y el compuesto es alta (88:12) en ese momento (2001).

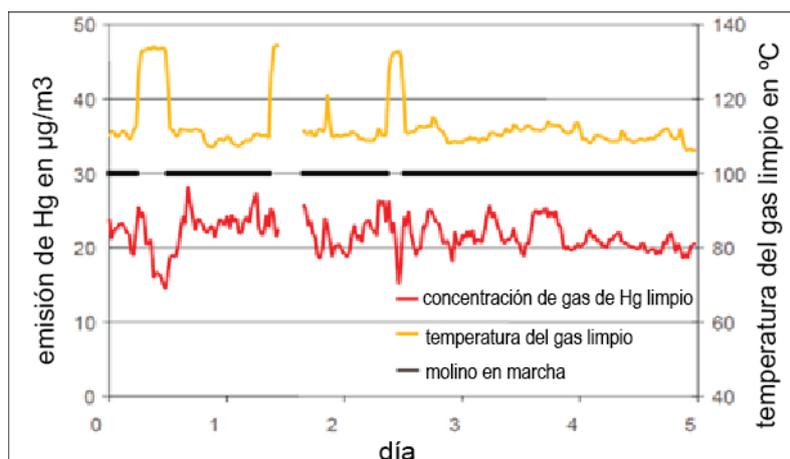
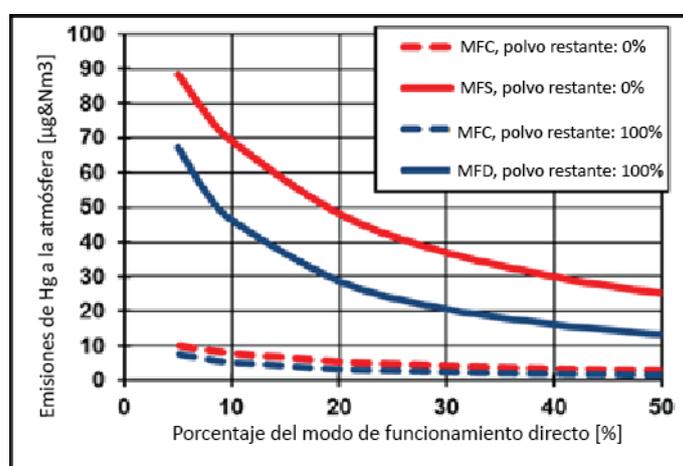


Figura 6.8: Emisiones de mercurio de un horno rotatorio seco para la producción de clínker con reciclado de los polvos del filtro durante cinco días con indicación de la temperatura de los gases perdidos tras el precipitador electrostático (temperatura del gas limpio) y los períodos de actividad del molino de materias primas, basado en Schäfer/Hoenig, 2001, citado también en VDZ Activity Report, 2002; Oerter, 2007; Renzoni *et al.*, 2010; Senior *et al.*, 2010; Oerter/Zunzer, 2011; Hoenig, 2013; ECRA, 2013

El efecto de eliminación del polvo es obvio.

La figura 6.9 muestra el efecto en las emisiones de mercurio calculado a partir del porcentaje de operaciones directas con eliminación de polvo y sin ella al 100% durante el funcionamiento directo. La diferencia en el caso de operaciones compuestas es muy pequeña, sin embargo es significativa en las operaciones directas. Si no se elimina polvo, las emisiones de mercurio a la atmósfera aumentan extraordinariamente, siempre que la eficacia de eliminación del filtro de polvo sea constante. Gracias a la eliminación del polvo, las emisiones de mercurio se pueden reducir hasta un 35% o 40%, según las condiciones específicas. En la figura 6.9 se ofrece un ejemplo sobre la base de determinados supuestos. En otros casos, la reducción puede ser menor o mayor, p. ej. se ha informado de un 78% en otros lugares (Renzoni *et al.*, 2010, p X). Los usos prácticos muestran en lo fundamental tasas de reducción entre el 10% y el 35%.

La concentración de mercurio del polvo del filtro depende también de circunstancias específicas. Si la eficacia de eliminación del mercurio presente en el polvo del filtro es mayor del 90%, la temperatura de los gases perdidos de alrededor de 100°C, la relación entre las operaciones compuestas y directas de 90:10, y el nivel de suministro de mercurio no es bajo, se puede alcanzar una concentración de mercurio en el polvo del filtro de 40 mg/kg (Renzoni *et al.*, 2010, p XI).



Nota explicativa: MFC – modo de funcionamiento compuesto; MFD – modo de funcionamiento directo

Figura 6.9: Impacto del porcentaje de modos de funcionamiento directo sin eliminación de polvo y con un porcentaje de eliminación del polvo del 100% durante el funcionamiento directo

6.2 Formas químicas del mercurio emitido

El transporte y la deposición de mercurio en la atmósfera depende en gran medida de si el mercurio es elemental u oxidado (PNUMA, Evaluación del mercurio, 2013, pág. 19). El mercurio elemental permanece en la atmósfera durante un tiempo suficiente para ser transportado al resto del mundo (el ciclo de permanencia actual estimado en la atmósfera es de 0,5 y 1,5 años), mientras que el mercurio oxidado y en forma de partículas dura mucho menos (varias horas a días) y, por esa razón, se le puede eliminar más rápido mediante deposición húmeda o seca (PNUMA, Hg, 2008, pág. 65). En consecuencia, el mercurio elemental gaseoso es un contaminante mundial, mientras que los compuestos de mercurio oxidado y los relacionados con partículas se depositan a nivel regional (PNUMA, Hg, 2008, pág. 65). Debido a que la capacidad de aglutinación del mercurio guarda relación con su captación, es importante conocer las formas químicas que emiten las fábricas de cemento.

En la figura 6.10 se recopilan los datos suministrados por fuentes diferentes. Hay fábricas en las que predomina el mercurio elemental y otras, en que predomina el mercurio oxidado. El coeficiente entre las emisiones de mercurio elemental y de mercurio oxidado depende de condiciones específicas, lo que significa que no se puede establecer una relación.

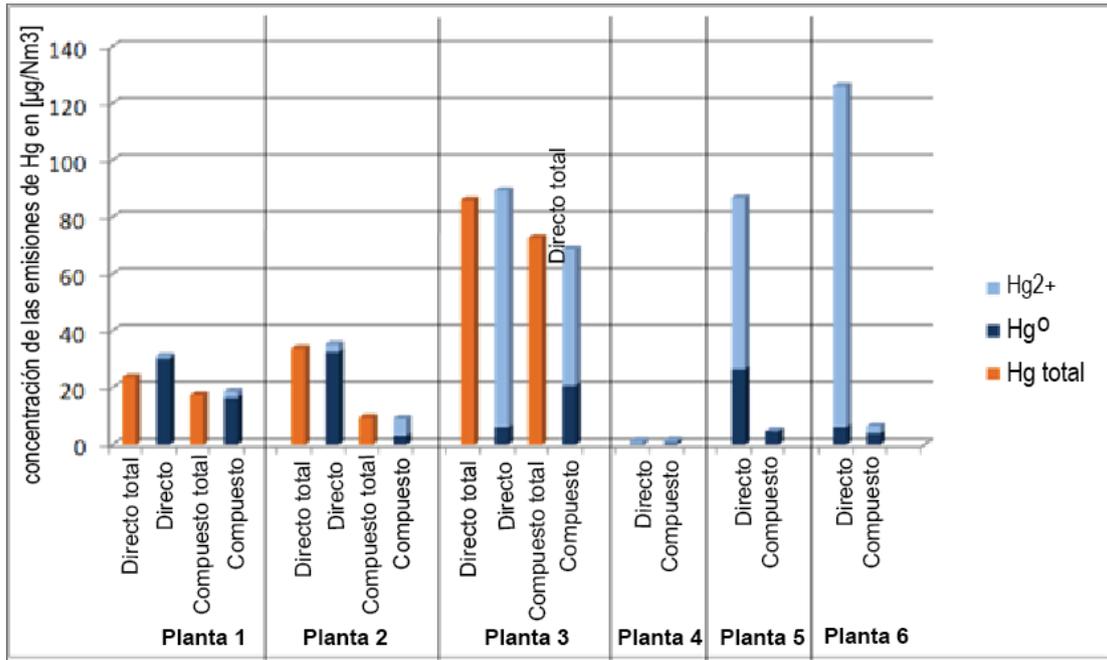


Figura 6.10: Emisiones a la atmósfera de mercurio elemental y mercurio oxidado según diferentes fuentes

Información sobre las fuentes de datos:

Planta 1 y planta 2: Oerter/Zunzer, 2011

Planta 3: VDZ Activity Report, 2002

Planta 4: Mlakar *et al.*, 2010

Planta 5 y planta 6: Linero, 2011

7 Referencias

- AiF, 2008: Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 14547 N: Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehrohranlagen der Zementindustrie (2008)
- Barnett, 2013: Barnett, K. (official of the US-EPA), Final Portland Cement Rule 2013, http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/RoundTableMercury_6_24-13-final.pdf
- BREF CLM, 2013: Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, (2013), online: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf
- CEMBUREAU, 1997: BAT for the cement industry, November 1997 / Information for cement and lime BREF 2001
- CRC Handbook, 1976: CRC Handbook of Chemistry and Physics 1976-1977, CRC Press, Inc., 57rd edition (1976), D-185, D-191
- CRC Handbook, 1995: CRC Handbook of Chemistry and Physics 1995–1996, CRC Press, Inc., 76rd edition (1995), 6–77, 6–110
- CRC Handbook, 2012: CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013, CRC Press, Taylor&Francis Group Boca Raton, United States, 93rd edition (2012), 6–88, 9–92
- ECRA, 2013: Hoenig, V., Harrass, R., Zunzer, U., Guidance Document on BAT-BEP for Mercury in the Cement Industry, Technical report of the European Cement Research Academy (ecra) on behalf of WBCSD Cement Sustainability Initiative (2013)
- Erhard/Scheuer, 1993: Erhard, H.S., Scheuer, A., Brenntechnik und Wärmewirtschaft, Zement-Kalk-Gips 46 (1993) No. 12, pp. 743–754
- Eriksen *et al.*, 2007: Eriksen, D.Ø., Tokheim, L.-A., Eriksen, T.A., Meyer, J., Qvenild, C., Assessment of mercury emissions at Norcem's cement kiln by use of 203Hg-tracer, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 273 (2007) No. 3, pp. 739–745
- Hoenig, 2013: Hoenig, V., Sources of mercury, behavior in cement process and abatement options, Presentation at the event "Cement Industry Sector Partnership on Mercury, Partnership Launch Meeting" of European Cement Research Academy on 19 June 2013, http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/ECRA_WBCSD-CSI%20Mercury_20130618_upload.pdf
- Holleman-Wiberg, 1985: Holleman, A.F., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1985), pp. 1042–1049
- Kirchartz, 1994: Kirchartz, B., Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers, VDZ-Schriftenreihe der Zementindustrie, (1994) Heft 56, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, Germany
- Krabbe, 2010: Krabbe, H.-J., Grundlagen zur Chemie des Quecksilbers am Beispiel von Rauchgasreinigungsanlagen, Manuscript of the presentation at the 'VDI Wissensforum – Messung und Minderung von Quecksilberemissionen' on 28 April 2010 in Düsseldorf, Germany (2010)
- Lafarge Wössingen, 2015: Lafarge Zement Wössingen GmbH. Wlazbachtal/Germany, personal communication (2015)
- Linero, 2011: Linero, A.A., Synopsis of Mercury Controls at Florida Cement Plants, Manuscript for presentation at the 104th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association in Orlando, Florida, United States, on 22 June 2011
- Locher, 2000: Locher, F.W., Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik (2000)
- Martel, 2000: Martel, C., Brennstoff- und lastspezifische Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen, VDI Fortschritts-Berichte, Reihe 15, Nr. 225 (2000)
- Mlakar *et al.*, 2010: Mlakar, L.T., Horvat, M., Vuk, T., Stergaršek, A., Kotnik, J., Tratnik, J., Fajon, V., Mercury species, mass flows and processes in a cement plant, Fuel 89 (2010) pp. 1936–1945

- Netherlands, 1997: Dutch notes on BAT for the production of cement clinker: Information for cement and lime BREF 2001
- Oerter, 2007: Oerter, M., Influence of raw materials on the emissions of mercury, presentation at the seminar of the European Cement Research Academy (ecra) on 26 April 2007
- Oerter/Zunzer, 2011: Oerter, M., Zunzer, U., Messung und Minderung von Quecksilber in der Zementindustrie, manuscript and presentation at the VDI Fachkonferenz „Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen“ on 13 April 2011
- Paone, 2008: Paone, P., Heavy metals in the cement industry: A look at volatile cycles and simple mitigation techniques, <http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/01-04-2008.pdf>
- Paone, 2009: Paone, P., Mercury reduction technologies for cement production, 7th Colloquium of Managers and Technicians of Cement Plants – “Development, innovation and sustainability: the three cornerstones of cement industry” in Malaga, Spain, in November 2009
- Permit Cementa AB, 2007: Permit from Stockholms Tingsrätt, M 26737-05, issued to Cementa AB, Slite, in 2007
- Renzoni *et al.*, 2010: Renzoni, R., Ullrich, C., Belboom, S., Germain, A., Mercury in the Cement Industry, Report of the University of Liège independently commissioned by CEMBUREAU (2010), online: www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/A_Inventories/CEMENT%20Industry%20-%20Hg%20report%20CEMBUREAU%20April%202010.pdf
- SC BAT Cement, 2008: Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Guidelines on Best Available Techniques and provisional Guidance on Best Environmental Practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Section V.B. – Part II Source category (b): Cement kilns firing hazardous waste (2008)
- Schoenberger, 2009: Schoenberger, H., Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques – The Sevilla Process, *Journal of Cleaner Production* 17 (2009) pp. 1526–1529
- Schoenberger, 2015: Schoenberger H., Personal communication, 2015
- Schreiber *et al.*, 2005: Schreiber, R.J., Kellet, C.D., Joshi, N., Inherent Mercury Controls Within the Portland Cement Kiln System, Research & Development Information, Skokie, Illinois, United States, Portland Cement Association, Serial No. 2841 (2005)
- Schäfer/Hoenig, 2001: Schäfer, S., Hoenig, V., Operational factors affecting the mercury emissions from rotary kilns in the cement industry, *Zement Kalk Gips* 54 (2001) No. 11, pp. 591–601
- Schäfer/Hoenig, 2002: Schäfer, S., Hoenig, V., Effects of process technology on the behaviour of mercury in the clinker burning process: Technical Field 6: Sustainability and cement production; Presentation slides and documentation in: *Process Technology of Cement Manufacturing: VDZ Congress 23-27 September 2002 in Düsseldorf, Germany*, Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) (Hrsg.), Verlag Bau+Technik (2003) pp. 484–488
- Sikkema *et al.*, 2011: Sikkema, J.K., Alleman, J.E., Ong, S.K., Wheelock, T.D., Mercury regulation, fate, transport, transformation, and abatement within cement manufacturing facilities: Review, *Science of the Total Environment* 409 (2011) pp. 4167–4178
- Sprung, 1988: Sprung, S., Spurenelemente, *Zement-Kalk-Gips* 41 (1988) No. 5, pp. 251–257
- Ullmann's, 1986: Locher, F.W.; Kropp, J., Cement and Concrete, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Vol. A 5 (1986) pp. 489–537
- UNEP Hg, 2008: UNEP, Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment (2008),
- UNEP Hg Assessment, 2013: UNEP, Global Mercury Assessment: Sources, emissions, releases, and environmental transport (2013), <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>
- US Cement, 2007: USEPA, Letter from F.L Steitman, Vice President, Environmental Affairs, Ash Grove Cement Company to Keith Barnett, SSPD/USEPA. October 1, 2007 accessed at www.regulations.gov, [EPA-HQ-OAR-202-0051-3371]
- US Cement, 2010: USEPA, Summary of Environmental and Cost Impacts for Final Portland Cement NESHAP and NSPS, 6 August 2010 available online at http://www.epa.gov/ttn/atw/pcem/summary_impacts.pdf

VDZ Activity Report, 2002: Verein deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), Activity Report 1999-2001 (2002)

Waltisberg, 2013: Waltisberg, J., personal communications (2013)

Weisweiler/Keller, 1992: Weisweiler, W.; Keller, A., Zur Problematik gasförmiger Quecksilber-Emissionen aus Zementwerken, Zement-Kalk-Gips (45 (1992) No. 10, pp. 529–532

Zheng, 2011: Zheng Y., Mercury Removal from Cement Plants by Sorbent Injection upstream of a Pulse Jet Fabric Filter, PhD Thesis at the Technical University of Denmark (2011), <http://wwwx.dtu.dk/upload/kt-chec/phd%20thesis,%20yuanjing%20zheng,%20endelig%20version,%20klar%20til%20print.pdf> (accessed 23 January 2014)

Zheng *et al.*, 2012: Zheng, Y.; Jensen, A.D.; Windelin, C.; Jensen, F., Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) pp. 599–629