

Límites en las emisiones y monitoreo en la producción pulpa Kraft blanqueada

**Taller RIADICYP
Valdivia, Chile
28 de Octubre, 2006**

Miguel Zanuttini
ITC – FIQ - UNL - Argentina

Analizaremos:

Las emisiones gaseosas y líquidas y su monitoreo en la operación industrial en una planta kraft considerando:

- **Pulpado y Recuperación**
- **Blanqueo: En general nos referimos a blanqueo ECF.**

No incluimos en el análisis:

- **Discusión de estrategias operativas o variantes de proceso en pulpado recuperación o blanqueo que puedan conducir a la reducción de las emisiones**

No incluimos en el análisis:

- Aspectos relativos a silvicultura y explotación sustentable de los recursos fibrosos.**
- Los residuos sólidos.**
- Las emisiones acústicas.**
- El impacto ambiental de la puesta en marcha y operación.**
- Las consecuencias de estas emisiones sobre el medio ambiente y la salud humana.**

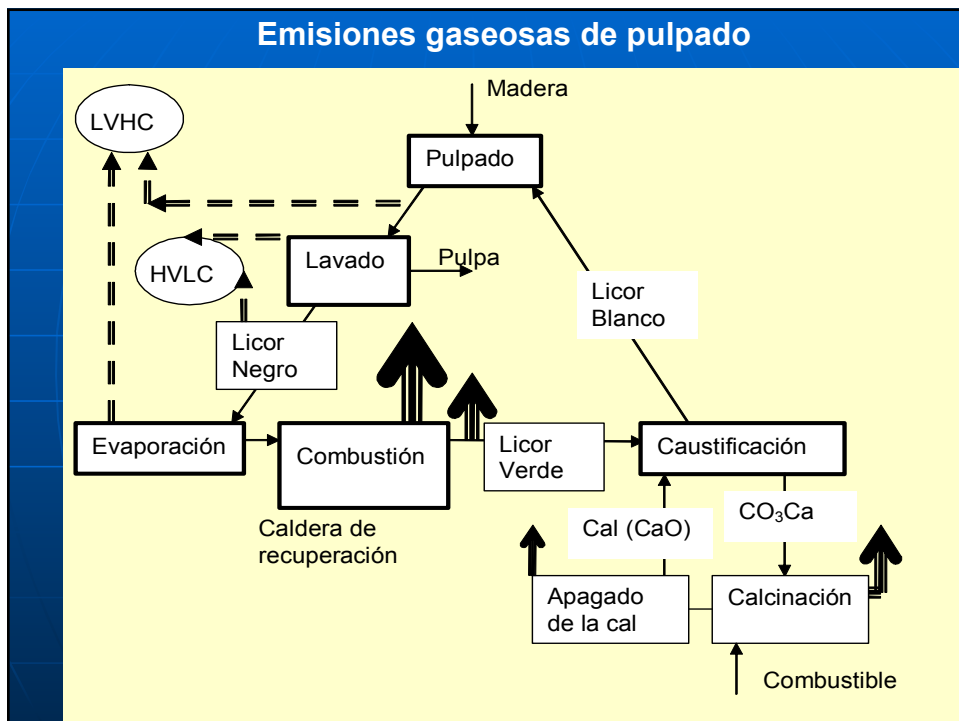
Nos limitamos aquí a describir analíticamente:

- Las emisiones gaseosas y líquidas principales.**
- Las limitaciones establecidas por normativas nacionales o supranacionales existentes.**
- Los niveles de emisión indicadas que pueden ser alcanzadas con la aplicación de las mejores técnicas disponibles (BAT).**
- Ejemplos que muestran estos niveles son técnicamente alcanzables.**
- El sistema de monitoreo necesario**

Emisiones gaseosas

Las emisiones gaseosas principales tienen lugar en el ciclo de recuperación.

En el esquema se indican cuatro corrientes de emisiones gaseosas siempre existentes en el proceso Kraft



Los contaminates presentes son:

- **Polvo: Partículas menores a 10 μm .**
- **Dióxido de carbono (CO_2)**
- **Dióxido de azufre (SO_2).**
- **Óxidos de nitrógeno (NO_x : NO y NO_2).**
- **Total de compuestos de azufre reducido (TRS : SH_2 y Mercaptanos).**
- **Cloro y dióxido de cloro (Cl_2 y ClO_2)**
- **Compuestos orgánicos volátiles (VOC: terpenos, metanol, cloroformo y otros)**

Emisión de dióxido de carbono

- **Toda la materia orgánica disuelta en el pulpado se quema en la caldera.**
- **Toda la alcalinidad usada en el pulpado se recupera en la calcinación que además necesita combustible adicional.**
- **Las calderas adicionales generan también dióxido de carbono.**
- **Todo hace un cantidad de entre 2,6 y 3,1 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de pulpa producida.**

Gases olorosos

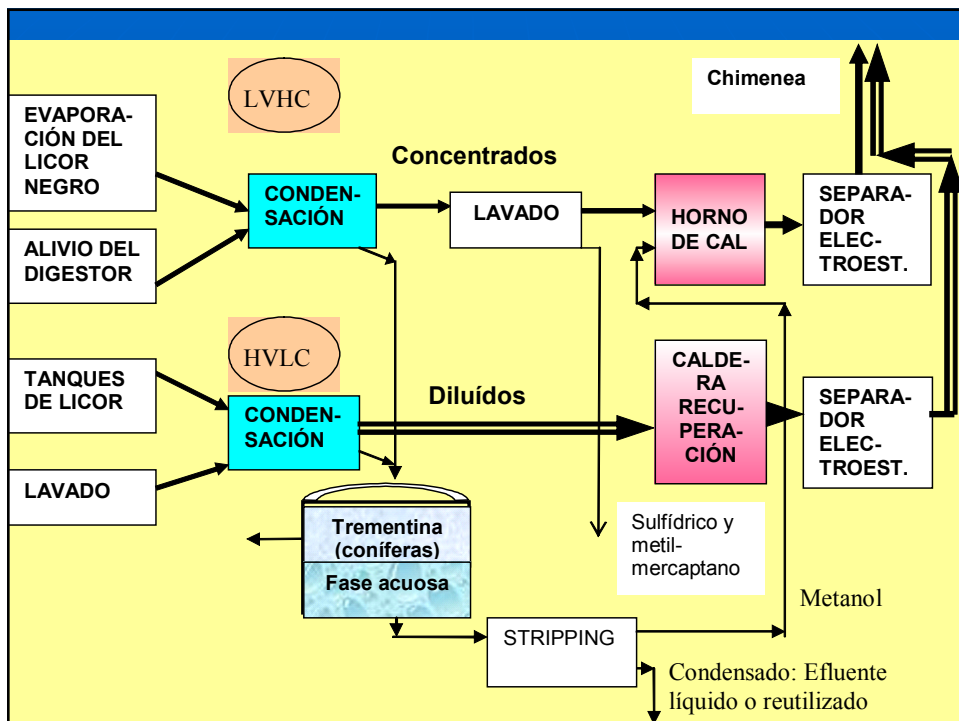
Todos los vapores liberados en el proceso deben captarse para reducir su contenido de gases de azufre (sulfhídrico, mercaptanos).

Para ello son incinerados en el proceso.

Estos se agrupan según:

- LVHC: bajo volumen, alta concentración
- HVLC: alto volumen, baja concentración

Flujo general indicativo:



Generación de SO₂

La incineración de los gases olorosos aumenta la generación de SO₂ pero estos gases no son liberados a la atmósfera.

En la caldera de recuperación, gran parte de los óxidos de azufre son captados por el sodio gaseoso y las cenizas y el azufre es así recuperado como sulfato de sodio.



Esto sucede en menor medida en el horno de cal donde hay poco sodio.

Eliminación de TRS durante puesta en marcha y paradas

- **Concentrados.**

Es conveniente disponer de un incinerador exclusivo de funcionamiento asegurado aun en paradas de planta.

Estos incineradores pueden tener un lavador de SO₂ donde se utiliza carbonato o hidróxido de sodio.

- **Diluidos: Su generación es relativamente baja durante las paradas.**

Óxidos de nitrógeno (NOx)

Generación

- **Combustión del Nitrogeno presente en el licor.**
- **Reacción del Nitrogeno con el Oxígeno del aire.**

Puede reducirse (de ser necesario)

- **En la caldera:
por incorporación de amoníaco o urea.**
- **En el horno de cal y calderas auxiliares:
por una etapa de reducción catalítica selectiva (SCR)**



Emisiones gaseosas en blanqueo ECF

- **Fugas de Cloro y Dióxido de Cloro.**

- **Gases de ventilación de la planta de blanqueo:**

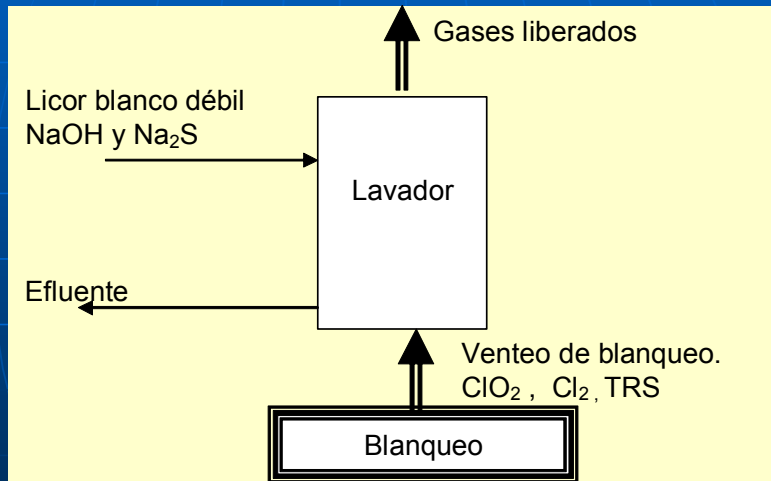
- **Cloro**
- **Dióxido de cloro**
- **TRS**

Se lavan con una solución cáustica.

El dióxido de cloro requiere hidróxido de sodio y además sulfuro.

Se usa una solución diluida de licor blanco

Lavado de los gases de blanqueo



Volátiles

VOCs incluyen: terpenos, metanol, acetona, cloroformo, metil etilcetona)

Fuentes principales de emisiones son

- Emisiones por fugas de los sistemas de tratamiento biológico de efluentes.**
- Hornos de cal y tanques de disolución de cal cuando se incineran condensados en el horno de cal.**
- Venteo del silo de astillas**
- Evaporadores de contacto directo previo a la caldera.**

Otras emisiones gaseosas

Además y dependiendo del diseño del proceso pueden existir:

- **Caldera auxiliar: Suministro de vapor en arranques y compensación de fluctuaciones en la operación de la caldera de recuperación.**

Combustible:

- **Biomasa: Corteza y finos del chipeado.**
- **Lodos de decantación en el proceso. Estos lodos pueden contener compuestos de azufre y de cloro.**
- **Metanol.**
- **Combustible fósil.**

- **Quemadores específicos para los gases olorosos.**

Chimeneas

Las tres corrientes principales del ciclo de recuperación, sin mezclarse, son liberados en las chimeneas previo paso por la etapa de separación de polvos:

- **Caldera de recuperación**
- **Disolución de cenizas de la caldera**
- **Horno de cal**

La chimenea principal puede ser tan alta como 120 m.

Además:

- **Caldera auxiliar**



Emisiones gaseosas

	Caudal m ³ /ton	Parti- culas	SO ₂	NO _x	TRS	VOC	Cl ₂ y ClO ₂
Preparación de madera						X	
Caldera de recuperación	9500	X	X	X	X		
Disolución de cenizas de la caldera	750	X			X		
Horno de cal	920	X		X	X		
Preparación de la lechada	30- 40	X			X		
Caldera adicional (Biomasa)	3000(**)	X	X	X	X		
Caldera adicional (combustible fósil)		X	X	X			
Quemador de TRS (*)			X		X		
Gases de Blanqueo					X	X	X
Otros gases						X	
* Puede o no existir							
** Su actividad varía según el régimen del proceso							

**La principal corriente (9500 m³ / T)
corresponde a la caldera de recuperación**

Sin embargo, en términos de emisión de:

- Partículas,
- Gases de azufre,
- Óxido de nitrógeno,

**la caldera solamente representa entre un 10
y un 50 % del total de emisión.**

Bases para comparación

- Documento de referencia (BREF, 2001) de la IPPC de la Unión Europea.
- Disposiciones de la EPA
 - Guía: "Pulp and Paper Cluster Rules" (1998)
 - "Pollution Prevention Opportunities for the Pulp and Paper Industry" (2002).
- Valores sugeridos por IFS del Banco Mundial para nuevos procesos.
- Informe Hatfield (IFS 2006)
- Balances ambientales 2004 y 2005 de Botnia en Finlandia

Límites en emisiones gaseosas

	Polvo	SO ₂	TRS	NO _x
	Totales kg /T	kg S/T	kg S /T	kg NO ₂ /T
BAT IPPC (sin calderas adicionales)	0,2 a 0,5	0,2 a 0,4	0,1 a 0,2	1 a 1,5
Valores sugeridos por IFS	0,4	0,8	0,1	1.4
Plantas de Botnia en Finlandia promedio 2004/2005	0,6	0,55	0,07	1,55
Menor valor entre las 5 plantas	0,04	0,15	0,03	1,2

Las emisiones pueden ser , en alguna planta, menores que los niveles BAT sugeridos por la IPPC.

Limitaciones en período corto

Las plantas cumplen además con limitaciones en períodos mas cortos:

Ejemplo: La UE ha establecido límites diarios para las cuatro emisiones principales del ciclo de recuperación.

Límites en períodos tres horas para TRS son normales.

Emisiones líquidas

	Caudal m ³ / ton	DQO (kg / T)
Condensados		4 a 8
Efluentes de blanqueo	10 (parcialmente cerrado) 25 (circuito abierto)	15 a 65
Pérdidas de lavado	6	2 a 10
Fugas y Rebalses	Frecuentes (licor, fibras)	2 a 10

Todas estas corrientes son enviadas al sistema de tratamiento de efluentes líquidos

Fugas y excesos de licor

Las posibles fugas, rebalses, agua de lavados de circuitos, excesos por paradas o puesta a punto del proceso representan una alta carga de orgánicos o inorgánicos:

-Licor negro y fibras.

-Licor verde o licor blanco.

Esos excesos se acumulan para:

- Darles uso posterior en el proceso.
- Ser enviados al sistema de tratamiento de efluente.

Efluentes de descortezado

El descortezado en seco y la disposición adecuada de la corteza evitan la generación de los lixiviados de corteza que presentan alta carga orgánica cierta toxicidad.

Parámetros a considerar en los efluentes líquidos

- **Sólidos en suspensión**
- **DBO - DQO**
- **Nitrógeno y Fósforo (estos se suplementan para los tratamientos biológicos)**
- **AOX (cloro orgánicos absorbibles producidos en el blanqueo ECF) .**
- **Dioxinas**
- **Toxicidad**
- **Color**
- **Metales pesados (proviene en gran parte de la madera)**
- **Temperatura**

Limitaciones en promedio anual

	Caudal m ³ /T	SS kg/T	DQO _{Cr} kg/T (mg/L)	DBO kg/T	AOX kg /T	N kg/T	P _{tot} g/T
BAT IPPC	30-50	0,6 a 1,5	8 a 23	0,3 a 1,5	0 a 0,4	0,1 a 0,25	10 a 30
Valores IFS	33	1,3	19,8 (600)	0,92 (28)	0,25	0,26	26
Plantas de Botnia en Finlandia Promedio 2004/2005	33	0,64	12 (360)	0,3* (9,1)	0,12	0,13	12
Menor valor entre 5 plantas de Botnia	19,5	0,24	4,3 (220)	0,17* (8,2)	0,0	0,053	6,6
Informe Hatfield (Marzo 2006)			7,2	0,1	0,04		

* DBO 7 días

Las emisiones pueden ser, en algún caso, menores que los niveles BAT sugeridos por la IPPC.

Limitaciones en período corto

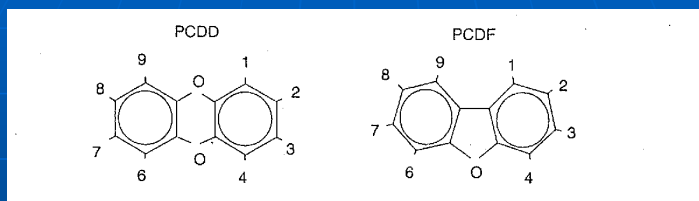
Las plantas cumplen además con limitaciones en períodos mas cortos:

Ejemplo: La EPA (EEUU) ha establecido para AOX límites por tonelada producida como:

0,6/ 0,4 / 0,2 kg/T

Promedio diario, mensual y anual

Emisión de dioxinas y furanos



PCDD: Policlorado dibenzo dioxina

PCDF: Policloradibenzo furano

210 congéneres, de diferente niveles de toxicidad

El más tóxico es el 2,4,7,8 TCDD

El contenido total se expresa en I-TEQ, concentración equivalente en 2,4,7,8 TCDD

Dioxinas

Las dioxinas y furanos son compuestos hidrofóbicos de muy baja solubilidad y por lo tanto muchas veces no se detectan en los efluentes líquidos.

Generación de dioxinas:

Principalmente se generan dioxinas en:

- **Las combustiones incontroladas**
- **Las incineración de residuos**
- **Emisiones Industriales**

Generación en el pulpado kraft

• En el blanqueo es ECF las dioxinas pueden potencialmente producirse, aunque en una muy baja proporción.

Debe controlarse la presencia de precursores (que existen por ejemplo en algunas antiespumantes)

• En la caldera de recuperación, las otras calderas, y en menor medida el horno de cal.

Referencia muy importante

Convención sobre Contaminantes Persistentes (POPs) de las Naciones Unidas

Control de esas emisiones:

- a) Un sistema eficiente de decantación de efluentes puede reducir el contenido de dioxinas y furanos a niveles no detectables.
- b) En la caldera de recuperación los valores pueden ser reducidos a niveles muy bajos.

En promedio en Canadá de 15 ng/T de licor negro en combustión.

Estos niveles pueden mantenerse aun si se envían efluentes de blanqueo ECF al ciclo de recuperación (Uloth Vic. and Ron van Heek 2006).

Límites de emisiones al agua y al aire

		Límites en concentración (promedio mensual)	Emisión calculada por tonelada de pulpa
Al Agua	EEUU US EPA 2003	Límite de detección cuantitativo para Dioxinas (10 ng/m ³) Furanos: 31,5 ng/m ³ (equivalente en toxicidad a 3,1 ng dioxina / m ³)	Menos de 300 ng / T (Para un límite de detección de 10,0 ng/m ³) 90 ng / T en equivalentes de dioxina.
	Canadá (Federal)	Cero	Cero
Al Aire	Canadá (Federal) EEUU, UE	0,1 ng I-TEQ / m ³	1200 ng / T

Observaciones:

- Las emisiones al agua pueden mantenerse en límites muy bajos.
- Las emisiones al aire pueden ser similares a la de calderas en general.

Sin embargo, la emisión al aire pueden ser menor a $0,1 \text{ ng/m}^3$ de gases:

- **Ejemplo:** Nivel de emisión a la atmósfera establecido en el permiso ambiental otorgado por la DINAMA, Uruguay a la empresa Botnia (14 de febrero 2005):

160 mg por año

(160 ng I-TEQ/ton si consideramos la producción prevista de 1 millón de toneladas por año)

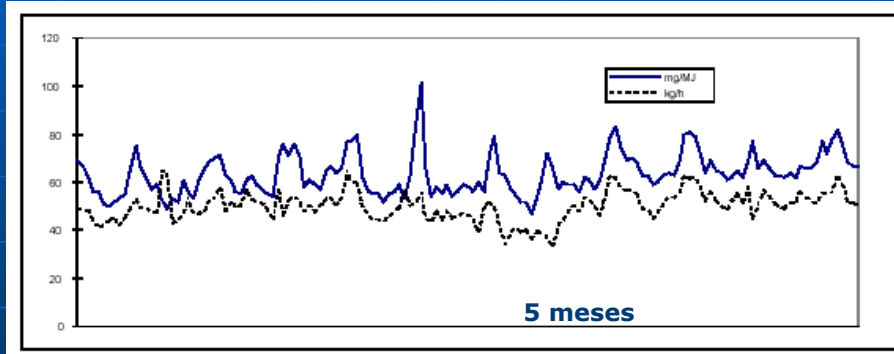
Monitoreo

- Planteamos un esquema general basado en:
 - BREF 2001
 - Informe Hatfield (Marzo 2006).

Observaciones:

- Existen diferencias menores en las técnicas de determinación según las distintas normas.
- No es fácil medir caudales de gases para lo cual pueden estimarse con el volumen de combustible

Emisiones gaseosas



Datos promedio diario de emisión de NO_x en una caldera de recuperación durante cinco meses

Monitoreo de los gases

X : Medición continua - • Control periódico
(* inclusión de lodos)

	Cau- dales	Partic. PM10	Partic. totales	SO ₂	NO _x	TRS	CO CO ₂	Cl ClO ₂	Dio- xinas	CIH
Caldera de recuperación	X	X	X	X	(X)	X	X		•	
Horno de calcinación	X	X	X	X	(X)	X	X		•	
Caldera de Biomasa	X	X	X	X	(X)	X*	X		•	•*
Preparac. de licor verde	X	X				X				
Preparación de lechada		•				•				
Quemador de TRS				•		•				
Blanqueo -Preparación -Operación								•		

Monitoreo de los líquidos

Variable	Conti- nua	Diario	Semanal	Mensual	Anual
Caudal	X				
pH	X				
Conductividad	X				
Temperatura	X				
DQO		•			
DBO			•		
SS		•			
AOX		•			
Color		•			
Fósforo			•		
Nitrógeno			•		
Metales pesados				•*	•
Toxicidad				•	
Dioxinas y Furanos				•*	•

* Mensual hasta que se compruebe el desempeño

También en algunos casos, se monitorean parámetros como:

- TOC,
- Clorato
- EDTA / DTPA.

Monitoreo externo

- Es conveniente que sea realizado por organismo externo a la empresa.

Gases:

- Estaciones de monitoreo fuera de la planta para TRS, SO₂, NO_x, Partículas (PM₁₀ y totales) a 1 km o 3 km en dirección predominante de los vientos o en la posición donde se espera la mayor concentración de contaminantes

Líquidos: Monitoreo en el curso receptor

- Estudio de delineación de la pluma con uso de colorantes para distintas caudales de río.
- Monitoreo de la población de peces y su usabilidad.
- Toxicidad.
- Dioxinas y Furanos: Contenido en el tejido de los peces.
- Estudio bioquímico correspondientes compuestos EDC (Endocrine Disruption Compound) que producen alteraciones hormonales en peces.

Comentarios finales

- **Pueden encontrarse límites conocidos para cada una de las emisiones considerando reglamentaciones o sugerencias de organismos nacionales o supranacionales en distintos países.**
- **Estos límites son técnicamente factibles. Existen plantas que operan con algunas de las emisiones en niveles inferiores a los límites indicados como correspondientes a las BATs.**

Comentarios finales

- **Esos límites acotan las emisiones en niveles que han sido aceptados en estos países.**

No obstante, las situaciones locales han sido seguramente consideradas para permitir la adopción de la escala de producción y definir la localización de estas plantas.

- **El monitoreo completo de las emisiones y el monitoreo externo "tercerizado" sumado a auditorías ambientales constituyen una base firme para el control de las emisiones.**

Referencias

EPA

- Effluent Guidelines. Pulp and Paper Rulemaking Actions. Final. Pulp and Paper Cluster Rule. Abril 15 1998 y enmiendas posteriores.

<http://www.epa.gov/waterscience/pulppaper/cluster.html>

- Pollution Prevention Opportunities for the Pulp and Paper Industry. En "Profile of the Pulp and Paper Industry". EPA 2nd Edition. Nov 2002.

<http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/pulppasn.pdf>

CANADA

- Uloth Vic. and Ron van Heek. "Dioxin and Furan Emission Factors for Combustion Operations in Pulp Mills". PPRI. (National Pollutant Release Inventory). Environment Canada (26 de enero 2006).

- Waste Management Act's pulp mill effluent control regulation, Ministry of Water, Land and Air Protection, BC, Canadá, Julio 2002.

UE

- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry (December 2001) (ppm_ref_1201.pdf)

http://www.eper.cec.eu.int/eper/Emissions_source_category.asp?i=

<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-e/espulpanpaper-e.pdf>

Naciones Unidas

- Draft Guidelines on Best Available Techniques (BAT) for Pulping Processes (2003). Draft Guidelines On Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices, Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants. United Nations

(http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf3 - 070903 PulpingFinal1)

- Guidelines On Best Available Techniques And Provisional Guidance On Best Environmental Practices. United Nations Environment Programme. (UNEP) 27 Julio POPs. 2004.

Otras referencias

- Botnia. Balance Medio Ambiental 2004 y Balance 2005. Finlandia.

<http://www.botnia.com/en/default.asp?path=204:215:270:272>

- "La industria de pulpa y papel y el medio ambiente". RIADICYP Grupo 10: Medio Ambiente; Coordinadora: María Cristina Area (2006)

- Wayne Dwernychuk L., Bio R.P. (2006). Hatfield Consultants Ltd. "Estudio de Impacto Acumulado - Plantas de Celulosa de Uruguay". Informe para el IFS Banco Mundial - Marzo.



Muchas Gracias