



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE

EPER

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN
SECTORIAL PARA LA
MEDICIÓN, CÁLCULO Y
ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE
SUSTANCIAS EPER**

***SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS
(GALVANIZACIÓN GENERAL)***

Julio, 2005

Promovido por:



Con la colaboración técnica de:



GRUPO INTERLAB, S.A.



**ASOCIACIÓN TÉCNICA
ESPAÑOLA
DE GALVANIZACIÓN**

*Pº de la Castellana, 143 – 1º A
28046 MADRID
Tel.: 91 571 47 65
Fax: 91 571 45 62
<http://www.ateg.es>*



GRUPO INTERLAB, S.A.

*C/María Tubau, 4 – 3º
28050 MADRID
Tel.: 91 358 96 11
Fax: 91 358 94 82
<http://www.interlab.es>*

ÍNDICE

<u>1</u>	<u>INTRODUCCIÓN.</u>	<u>5</u>
1.1	ANTECEDENTES.	5
1.2	OBJETO Y ALCANCE DEL DOCUMENTO.	7
<u>2</u>	<u>METODOLOGÍA DE TRABAJO.</u>	<u>8</u>
<u>5</u>	<u>EL SECTOR DE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL).</u>	<u>9</u>
5.1.	BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.	9
5.2.	IDENTIFICACIÓN DE LOS PUNTOS DE EMISIONES CONTAMINANTES.	18
<u>6</u>	<u>APLICACIÓN DEL INVENTARIO EPER AL SECTOR DE LA GALVANIZACIÓN GENERAL.</u>	<u>21</u>
6.1.	PANORAMA GENERAL DEL SECTOR.	21
6.2.	NIVEL DE CONTROL ACTUAL DE LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS EN EL SECTOR.	21
6.3.	OBLIGACIONES DERIVADAS DE LA APLICACIÓN DEL INVENTARIO EPER.	23
6.3.	INFORMACIÓN QUE SE DEBE INCLUIR EN LA DECLARACIÓN DE EMISIONES.	28
<u>7</u>	<u>DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA.</u>	<u>29</u>
7.1	CRITERIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES.	29
7.2	FACTORES DE EMISIÓN.	41
<u>8</u>	<u>DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES AL AGUA.</u>	<u>44</u>
8.1	CRITERIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES.	44
<u>9</u>	<u>ANEXO I. TÉCNICAS RECOMENDADAS DE MUESTREO Y ANÁLISIS PARA LA MEDICIÓN (M) DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA.</u>	<u>46</u>



GRUPO INTERLAB



*DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)*

10 ANEXO II. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MEDICIÓN (M) DE LAS EMISIONES AL AGUA. **49**

11 ANEXO III. ACONDICIONAMIENTO DE LOS FOCOS DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA. ANEXO III DE LA ORDEN DE 18/10/76. **50**

12 ANEXO IV. BIBLIOGRAFÍA. **53**

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 Antecedentes.

En el año 2002 se produjo la incorporación al ordenamiento jurídico español de *la Directiva 96/61/CE, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación* (Directiva IPPC), por medio de la Ley 16/2002, de 1 de julio (de igual denominación) mediante la cual se establece un nuevo e innovador enfoque del control de la contaminación de origen industrial, basado en la aplicación del principio de prevención sobre las actividades potencialmente más contaminantes del tejido industrial en la Unión Europea. La aplicación de la Ley 16/2002 implica asimismo un nuevo sistema de intervención administrativa, que afronta de modo integrado la incidencia ambiental derivada de cada actividad industrial, en conjunto y no sectorialmente, como ha venido ocurriendo hasta ahora en el marco legal existente en el ámbito del medio ambiente.

Una de las obligaciones que se imponen a las actividades industriales incluidas en el Anejo 1¹ de la Ley 16/2002 (esto es, toda empresa en la que se desarrollen una o varias de las citadas actividades industriales), derivada de su Art. 8.3², es la **declaración anual** de sus emisiones de sustancias contaminantes al aire y al agua.

¹ "Categorías de actividades e instalaciones contempladas en el artículo 2". Este Anejo define el ámbito de aplicación de la Ley 16/2002, y por extensión, del inventario EPER en España.

² "Los titulares de las instalaciones notificarán, al menos una vez al año, a las Comunidades Autónomas en las que estén ubicadas, los datos sobre las emisiones correspondientes a la instalación". De manera complementaria, en el borrador Proyecto de Real Decreto por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002 se establecen normas concretas, desarrolladas en el Anejo 2 del Reglamento, sobre el suministro de información de las industrias a las Administraciones Públicas, fundamentalmente a efectos de la correcta elaboración de un Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER), de acuerdo con lo establecido al efecto en la Decisión 2000/479/CE.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Esta declaración de emisiones es parte fundamental del compromiso de los Estados Miembros de elaborar un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER), de acuerdo con la *Decisión de la Comisión 2000/479/CE, de 17 de julio, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes EPER (European Pollutant Emission Register) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC)*.

Este inventario ha de servir principalmente para recopilar y validar datos comparables sobre las emisiones generadas por fuentes y actividades contaminantes industriales en una base de datos o registro integrado y permitir el acceso público a los datos registrados. El Ministerio de Medio Ambiente es el órgano, a nivel estatal, encargado de poner en marcha el Inventario EPER en España y dar cumplimiento a lo requerido por la Ley 16/2002 y la Decisión 479/2000. Serán los órganos competentes ambientales de las Comunidades Autónomas los responsables de gestionar y validar la información recogida en dicho inventario.

El Ministerio de Medio Ambiente, ha puesto en marcha el REGISTRO ESTATAL DE EMISIONES Y FUENTES CONTAMINANTES (EPER-España) gestionado en el sitio www.eper-es.com donde se pueden consultar las emisiones de sustancias contaminantes en kg/año, siempre que hayan superado los **umbrales de notificación** a partir de los cuales los datos se hacen públicos. Estos umbrales especificados en la Decisión EPER no son valores límite de emisión, por lo que los datos públicos no tienen porqué suponer un incumplimiento de la normativa ambiental por parte de las instalaciones industriales.

1.2 Objeto y alcance del Documento.

El presente documento pretende ser una Guía para los titulares de las empresas y/o actividades industriales relacionadas con la aplicación de recubrimientos de zinc sobre piezas y artículos diversos de hierro y acero mediante el procedimiento de galvanización en caliente en discontinuo (“*batch galvanizing*”), conocido comúnmente como “galvanización general”, que están englobadas dentro del epígrafe 2.3.c) del mencionado Anejo 1 de la Ley 16/2002 (*Producción y transformación de metales ferrosos. Aplicación de capas de protección de metal fundido con una capacidad de tratamiento de más de 2 toneladas de acero bruto por hora*). No obstante, las metodologías desarrolladas podrían aplicarse igualmente a otros subsectores de galvanización por inmersión en zinc fundido, como puede ser el de la galvanización de tubos de acero en plantas automáticas.

El objetivo de esta guía es que sirva de referencia y apoyo técnico a las industrias del sector, y a las autoridades competentes que facilite las labores de interpretación mediante la aclaración de conceptos y permita, en la medida de lo posible, una metodología de trabajo común, teniendo en cuenta las recomendaciones realizadas por la Comisión así como las características de cada sector industrial. En este documento se recoge la información necesaria para dar cumplimiento a las obligaciones derivadas de la Ley 16/2002 y de la Decisión 2000/479/CE: actividades y sustancias contaminantes emitidas sobre las que se debe notificar, recomendaciones sobre las metodologías para la determinación de dichas sustancias, así como toda aquella información adicional, útil o necesaria que puede facilitar el cumplimiento de los requisitos legales exigidos.

Este documento ha sido encargado y supervisado por la Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG), desarrollado con la colaboración técnica de Grupo Interlab, S.A y finalmente revisado y consensuado con el Ministerio de Medio Ambiente.

2 METODOLOGÍA DE TRABAJO.

Para la elaboración de este documento se han seguido las siguientes fases:

- I. Reunión inicial entre representantes de *ATEG* y de *Grupo Interlab*, para establecer los objetivos y el programa de trabajo para el desarrollo del proyecto.
- II. Visita a varias instalaciones de galvanización en caliente en discontinuo seleccionadas por *ATEG* como representativas del sector, con objeto de indentificar los procesos y puntos potenciales de emisión de sustancias contaminantes (especialmente, aquéllas incluidas en el Anexo I de la Decisión 479/2000/CE) al agua y al aire, así como los distintos elementos disponibles para el control de las emisiones atmosféricas y de los vertidos líquidos.
- III. Revisión de la documentación y de los datos aportados por los interlocutores de las empresas visitadas, con especial incidencia en la capacidad de producción de las mismas, sus sistemas de control de las emisiones y los registros existentes de emisión de contaminantes al agua y a la atmósfera.
- IV. Recopilación bibliográfica y documental sobre la actividad de galvanización general en caliente; concretamente, el trabajo se centralizó en la búsqueda de factores de emisión relacionados con el sector, e inventarios de emisiones elaborados en otros países. Las principales fuentes bibliográficas han sido las siguientes:

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

- ✓ *U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA): “Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources”.*
- ✓ *U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA): “Locating and Estimating (L&E) Air Toxic Emissions Documents”.*
- ✓ *European Environmental Agency (EEA): “Atmospheric Emission Inventory Guidebook – CORINAIR”, 3rd Edition (October 2002 Update).*
- ✓ *Environment Australia: National Pollutant Inventory (NPI) – Emission Estimation Technique Manual for Galvanizing.*
- ✓ *California Air Resources Board: Air Toxics Emissions Factors (base de datos on line).*
- ✓ *Environment Canada: “National Pollutant Releases Inventory” (NPRI).*
- ✓ *Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco (IHOBE): “Guías Técnicas para la Estimación, Medición y Cálculo de las Emisiones al Aire. Sector Transformación de Metales Férricos”.*

V. Redacción del borrador preliminar del documento.

VI. Revisión y aprobación final por parte de ATEG.

VII. Elaboración del documento definitivo.

5 EL SECTOR DE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL).

5.1. Breve descripción del proceso.

El proceso de la galvanización general en caliente consiste en la aplicación de **recubrimientos superficiales** de zinc sobre piezas, fabricaciones y artículos de hierro y acero mediante la inmersión de los mismos en un baño de zinc fundido a una temperatura de 440 – 460 °C. La finalidad de este procedimiento es la protección frente a la corrosión de dichos elementos.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

A continuación se describen las principales fases o etapas que incluye comúnmente el proceso de galvanización general, con identificación de las posibles emisiones que pueden producirse en cada una de ellas:

- ✓ **DESENGRASE:** en esta etapa se eliminan los posibles restos de aceites y grasas que puedan contaminar la superficie de las piezas, debido a los procesos de laminación, conformación, mecanizado, etc.. El tratamiento de desengrase más extendido consiste en la inmersión de las piezas en **baños alcalinos** con agentes tensoactivos, a una temperatura comprendida entre 20 y 80 °C. Últimamente se están utilizando también **baños de desengrase ácidos**.

Cuando se utilizan baños de desengrase alcalinos, es necesario un lavado posterior de las piezas en agua, antes de pasar a la fase siguiente de decapado ácido.

Dada la moderada temperatura de los baños de desengrase, no resultan relevantes en esta etapa las emisiones potenciales de vapores alcalinos o ácidos (según el tipo de desengrase que se utilice), en relación con el conjunto del proceso productivo.

Los baños de desengrase agotados se entregan generalmente a gestores autorizados de residuos.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

- ✓ **DECAPADO:** tiene como misión eliminar los restos de cascarilla de laminación y otros óxidos de hierro que se hayan podido formar sobre la superficie de las piezas metálicas. Para ello, se sumergen en baños ácidos, normalmente disoluciones acuosas de ácido clorhídrico (aunque en algunos procesos se utilizan disoluciones de ácido sulfúrico diluido) con inhibidores de corrosión para evitar el ataque al acero de las piezas.

Dependiendo del esquema de producción implantado, en los mismos baños de decapado se tratan tanto las piezas de *material en negro* (que van a galvanizarse por primera vez), como aquellas otras piezas ya galvanizadas que presentan recubrimientos defectuosos o ya gastados y que es necesario *desgalvanizar* (eliminar el recubrimiento de zinc de las mismas) para someterlas nuevamente al proceso de galvanización o, por el contrario, se tienen baños de ácidos separados, unos para el decapado del *material en negro* y otros para el *desgalvanizado*. Estos baños de **desgalvanizado** se utilizan también para eliminar el zinc de los útiles que se utilizan para el movimiento de las piezas a través de las diferentes etapas del proceso de preparación superficial y galvanización.

En determinados casos (en un número muy reducido de plantas del sector) se realiza una aportación de ácido fluorhídrico al baño decapante (aproximadamente un 5% en relación al HCl), para el tratamiento de productos de fundición moldeados en arena. En estos casos se pueden producir emisiones de baja entidad de vapores de HF.

Los baños de decapado y desgalvanizado dan lugar en mayor o menor medida a emisiones de vapores ácidos. En algunas plantas hay instalados sistemas de aspiración o extracción de estos vapores, que se canalizan para emitirlos por un foco localizado. De no existir sistemas de este tipo, las emisiones serán de tipo *difuso*.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

- ✓ **MORDENTADO (O FLUXADO):** en esta etapa las piezas se sumergen en un baño que contiene una disolución de **sales de zinc y amonio** ($ZnCl_2 / NH_4Cl$), que puede estar fría o calentada a unos 60 – 70 °C. En algunos casos el cloruro de amonio se sustituye por cloruro potásico, para limitar las emisiones de humos en la posterior inmersión en el baño de zinc fundido. Cuando se utilizan baños de mordentado fríos, se dispone normalmente de una etapa de secado de las piezas en estufa o foso de aire caliente, antes de sumergirlas en el baño de galvanización, con objeto de evitar proyecciones de zinc por evaporación rápida del agua que moja las piezas y disminuir el tiempo de inmersión de las mismas en el baño de zinc. Si la disolución de mordentado está caliente, basta normalmente con dejar secar las piezas fuera del baño durante algunos minutos antes de su inmersión en el baño de galvanización.

En la mayoría de las instalaciones del sector los baños de mordentado se regeneran en la propia planta, de manera continua o discontinua, por bombeo a un tanque separado en donde se precipitan los cationes de hierro en forma de hidróxidos insolubles, mediante adición de amoníaco y oxidación con peróxido de hidrógeno. El líquido sobrenadante, libre de cationes de hierro y con una concentración reajustada de cloruros de zinc y amonio, se recircula al tanque de mordentado.

- ✓ **INMERSIÓN EN EL BAÑO DE ZINC:** las piezas, una vez adecuadamente preparadas mediante desengrase, decapado y mordentado, se introducen en un baño de zinc fundido a una temperatura comprendida entre 440 – 460 °C. A esta temperatura se producen reacciones de difusión del zinc en la superficie del acero, que dan lugar a la formación de distintas capas de aleaciones o compuestos intermetálicos de zinc-hierro, que quedan recubiertas por una capa externa de zinc puro cuando las piezas se extraen del baño de zinc.

Los recubrimientos que se obtienen en el procedimiento de galvanización general en caliente tienen, por tanto, una estructura compleja, constituida por varias capas aleadas de gran dureza (que les confieren una gran adherencia y resistencia a la abrasión) y una capa externa más blanda de zinc puro.

Además de zinc, el baño de galvanización puede contener pequeñas proporciones de otros metales, que se adicionan para facilitar el proceso de galvanización o impartir ciertas propiedades a los recubrimientos galvanizados. Los más frecuentes son los siguientes:

- **Aluminio:** añadido en proporciones inferiores al 0,01% disminuye la velocidad de oxidación del zinc fundido.
- **Plomo:** en concentraciones próximas al 1,0% disminuye la tensión superficial del zinc fundido, facilitando el escurrido de las piezas cuando éstas se extraen del baño de galvanización. Por otra parte, una capa de plomo fundido en el fondo del crisol facilita la extracción periódica de las “matas” que se depositan en el fondo del crisol.

*DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)*

- **Bismuto:** en concentraciones comprendidas entre el 0,1 y 0,5%, disminuye la tensión superficial y la viscosidad del zinc fundido, por lo que se utiliza en algunas ocasiones en sustitución del plomo para facilitar el escurrido de las piezas. También se emplea, en combinación con otros aditivos (principalmente níquel y estaño), para controlar el espesor de los recubrimientos que se obtienen sobre los aceros reactivos.
- **Estaño:** en proporciones de hasta el 0,2% y en combinación con el plomo aumenta el “floreado” del recubrimiento.
- **Níquel:** opcionalmente añadido al baño en concentraciones del orden del 0,05%, aproximadamente, permite controlar el crecimiento excesivo de las capas de aleaciones zinc-hierro en los aceros reactivos.
- **Cobre:** como impureza del zinc no supera el 0,002%, pero en el baño de galvanización pueden encontrarse proporciones mayores (hasta 0,05%), por disolución del cobre contenido en muchos aceros.
- **Cadmio:** constituye una impureza del zinc que puede alcanzar concentraciones de hasta 0,01% en el zinc no electrolítico.

La etapa de galvanización (inmersión en el zinc fundido) constituye la principal fuente de emisiones a la atmósfera: se emitirán algunos compuestos de zinc, tanto en forma gaseosa como particulada, y posiblemente también trazas de algunos de los elementos aleantes y/o impurezas presentes en el baño de zinc. Asimismo, se generarán emisiones de cloruro de hidrógeno y de amoniaco.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

El principal método de control de las emisiones generadas en esta fase es la instalación de una campana o enclaustramiento sobre el baño de galvanización, que se coloca o cierra cuando las piezas se sumergen en el baño de zinc. Estas campanas o enclaustramientos evitan, por una parte, las pérdidas de zinc por proyecciones o salpicaduras y, por otra, en combinación con sistemas de filtración o lavado de los gases que se generan, permiten controlar las emisiones de material particulado. La combinación de estos dos sistemas permite una reducción en torno al 95%³ de las emisiones de partículas⁴.

- ✓ **ENFRIAMIENTO:** en función de las características de las piezas y de la composición del acero de las mismas, el enfriamiento se realizará en agua o al aire ambiente.
- ✓ **PASIVADO:** esta última etapa es opcional. Se aplica fundamentalmente para proporcionar una protección anticorrosiva adicional a las piezas recién galvanizadas frente a la formación del “moho blanco” durante el almacenamiento o transporte de las mismas. Consiste en la aplicación por inmersión o aspersion de productos que reaccionan con la superficie de zinc y forman películas protectoras. Algunos de estos productos contienen sales de cromo.

³ Fuente: “Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry”. IPTS, Sevilla, Octubre de 2000). En dicho documento (apartado C.4.6.1) se estima una eficacia combinada de retención del material particulado del 95 al 98%. A efectos de esta Guía, se va a considerar el valor más desfavorable de este intervalo (95%).

⁴ Es importante señalar que, dado que los mecanismos de formación de dioxinas y furanos están íntimamente relacionados con la generación de materia particulada, mediante la instalación de enclaustramientos y filtros de mangas se puede limitar considerablemente la emisión PCDD/PCDFs que potencialmente se pudieran generar en el baño de galvanización.

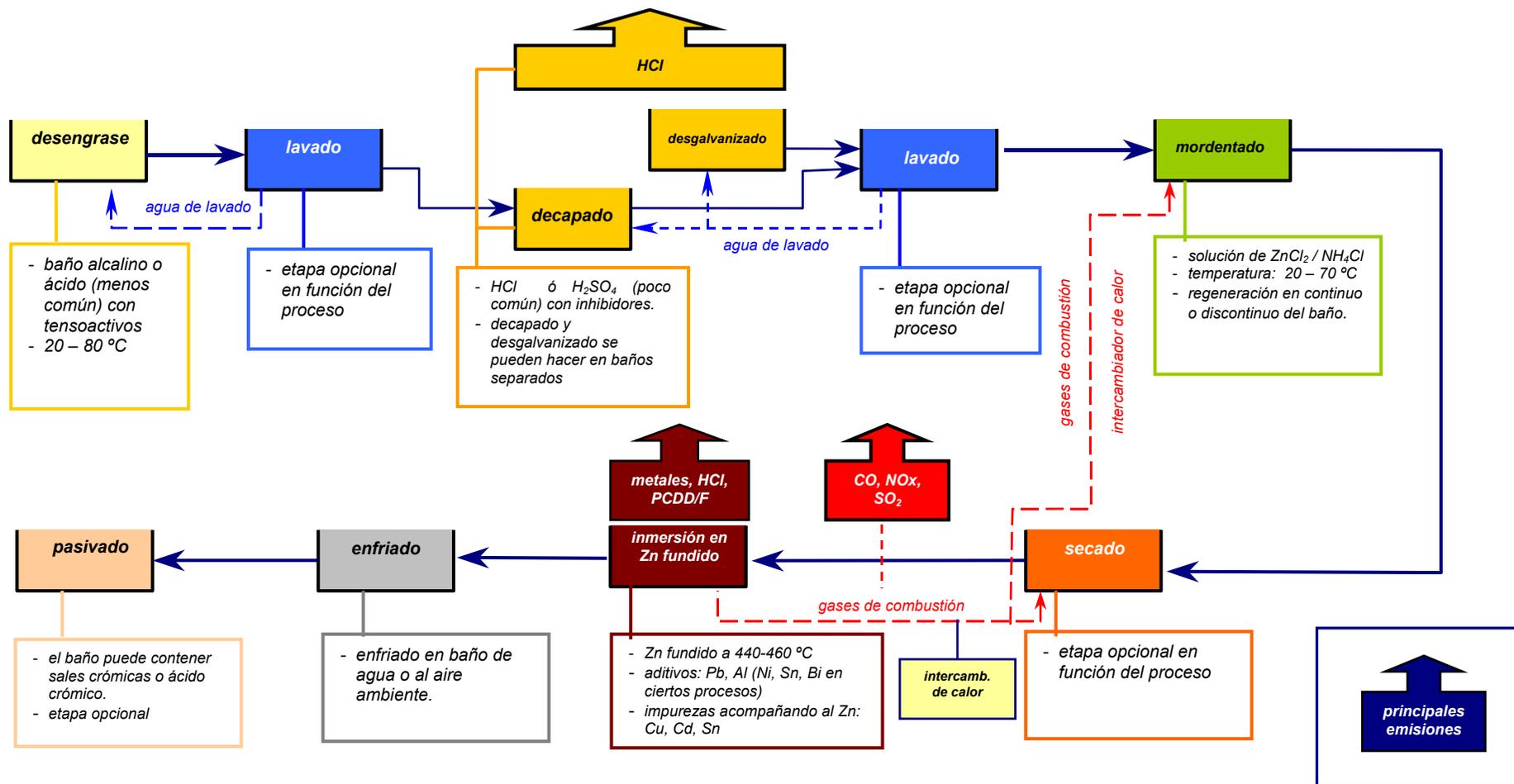
**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

- ✓ **INSTALACIONES AUXILIARES DE COMBUSTIÓN:** el calentamiento de los crisoles de galvanización se realiza mediante quemadores alimentados por combustibles fósiles (gas natural, gas-oil, fuel Nº 1 BIA, etc).

Los gases de salida del horno se pueden reconducir para aprovechar su energía calorífica residual en el calentamiento de los baños de preparación superficial que lo requieran.

En la página siguiente se representa esquemáticamente, en un diagrama de bloques, el proceso de la galvanización general. En este diagrama se identifican, asimismo, las etapas de mayor incidencia en las emisiones atmosféricas globales, como son: el decapado, la inmersión en el baño de zinc fundido y las instalaciones auxiliares de combustión.

DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN, CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS.
(GALVANIZACIÓN GENERAL)



5.2. Identificación de los puntos de emisiones contaminantes.

Si bien ya se han apuntado en el apartado anterior, a continuación se muestran con más detalle los diferentes procesos en los que potencialmente pueden generarse emisiones contaminantes, tanto al agua como al aire. Para ello, se ha tenido en cuenta el diagrama general del proceso que se muestra en el apartado anterior.

En general, como ya se ha indicado, los **principales procesos generadores de emisiones atmosféricas** (ya sean difusas o canalizadas) son los de **decapado e inmersión en el baño de zinc fundido**, junto con las **instalaciones auxiliares de combustión**.

En cuanto a las emisiones contaminantes al agua, la reutilización, por una parte, de las aguas de lavado (tras las fases de desengrase y decapado) para reposición de mermas y preparación de nuevos baños, y la sucesiva implantación, por otra parte, de sistemas de gestión de residuos peligrosos han conducido a la práctica eliminación del vertido líquido de origen industrial en el sector (la carga contaminante del vertido líquido suele tener actualmente un origen sanitario). Con carácter general, cabría esperar concentraciones apreciables de metales, principalmente en forma de cloruros y de óxidos, en el caso de derrames accidentales o de arrastres por aguas pluviales de los contaminantes depositados previa emisión a la atmósfera.

La relación que se muestra a continuación es genérica y no exhaustiva, ya que se ha elaborado en función de las prácticas y procesos observados durante las visitas que se han realizado a las plantas de galvanización seleccionadas por *ATEG*; se han tenido en cuenta los procesos productivos que, según las entrevistas realizadas, resultan más representativos del sector. No obstante, en función de los esquemas de producción implantados en cada instalación, pueden darse diferencias singulares con respecto a la información que se presenta a continuación.

DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN, CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS.
(GALVANIZACIÓN GENERAL)

ETAPA	EMISIONES AL AIRE			EMISIONES AL AGUA	
	SUSTANCIAS EMITIDAS	CARACTERÍSTICAS DE LAS EMISIONES	OBSERVACIONES	POSIBLES EMISIONES	OBSERVACIONES
DESENGRASE	Vapor de agua.	Emisiones difusas.	Emisiones poco significativas. Potencialmente no contaminantes.	Salpicaduras o reboses que lleguen a la red de saneamiento.	El agua de aporte proviene de la cuba de lavado.
LAVADO	Vapor de agua.	Emisiones difusas.	Poco relevante.		No se generan vertidos líquidos, salvo en el caso de salpicaduras o reboses que lleguen a la red de saneamiento.
DECAPADO / DESGALVANIZADO	Vapores ácidos: – HCl – H ₂ SO ₄ (en función del baño) – HF (en instalaciones puntuales)	Generalmente se trata de emisiones difusas (salvo en instalaciones en las que hay sistemas de aspiración – canalización de los gases).	Principal fuente de emisión de HCl en el proceso global.	Salpicaduras / reboses accidentales.	Los baños agotados se entregan a gestor autorizado. El agua de aporte proviene de la cuba de lavado.
LAVADO	Vapor de agua	Emisiones difusas	Poco relevante.		
MORDENTADO	Vapores (NH ₃).	Emisiones difusas.	Emisiones poco significativas frente al resto del proceso.	Salpicaduras/reboses accidentales.	Los lodos o tortas de filtración producidos en la regeneración de este baño se entregan a gestor autorizado.
SECADO	Vapor de agua.	Emisiones difusas.	Poco relevante.	---	---
INSTALACIONES AUXILIARES DE COMBUSTIÓN	NOx, CO, CO ₂ SO ₂ (si el combustible es gasoil o fuel). Opacidad.	Emisiones canalizadas.	Se aprovecha la energía térmica residual (tras calentar el crisol) en otras etapas anteriores.	---	---

DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN, CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS.
(GALVANIZACIÓN GENERAL)

ETAPA	EMISIONES AL AIRE			EMISIONES AL AGUA	
	SUSTANCIAS EMITIDAS	CARACTERÍSTICAS DE LAS EMISIONES	OBSERVACIONES	POSIBLES EMISIONES	OBSERVACIONES
INMERSIÓN EN ZINC FUNDIDO	<p>Metales particulados y gaseosos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Zn, Pb, Cd y Cu - Ni (en procesos especiales). <p>PCDD/F</p> <p>Vapores y humos (HCl).</p>	<p>Instalaciones con campana extractora: emisiones canalizadas a chimenea exterior.</p> <p>Instalaciones sin campana o extracciones: emisiones difusas.</p>	<p>Principal fuente de emisión de metales. Con campana y filtro de mangas se reduce en un 95-98% la emisión de metales particulados.</p> <p>Emisión de PCDD/F de baja entidad (tanto menor cuanto mejor sea el proceso de desengrase).</p>	---	---
ENFRIADO	Vapor de agua (enfriado en baño de agua).	Emisiones difusas.	Poco significativo. Potencialmente no contaminante.	Salpicaduras / reboses (en el enfriado en baño de agua).	Los residuos líquidos y fangos se entregan a gestor autorizado.
PASIVADO	Vapor de agua. Vapores ácidos (ácido crómico en el caso de que los pasivantes contengan cromatos).	Emisiones difusas.	Emisiones poco significativas en comparación con las etapas de decapado y galvanizado. La etapa no existe en muchas plantas. Aunque exista, no se aplica al 100% de la producción.	Salpicaduras / reboses accidentales.	Los fangos y residuos líquidos se entregan a gestor autorizado.

6 APLICACIÓN DEL INVENTARIO EPER AL SECTOR DE LA GALVANIZACIÓN GENERAL.

6.1. Panorama general del sector.

Como ya se ha comentado en el primer capítulo de este documento, el Inventario EPER está fundamentado en el artículo 8.3 de la Ley 16/2002, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. En dicho artículo se establece la obligatoriedad de las actividades industriales incluidas en el Anejo 1 de la Ley de declarar sus emisiones contaminantes (al agua y al aire) a la Comunidad Autónoma en la que estén implantadas.

El sector de la galvanización en caliente está incluido en el mencionado Anejo 1 (que constituye el ámbito de aplicación de la Ley 16/2002 y del Inventario EPER), dentro del Apartado 2 (*“Producción y transformación de metales”*), Subapartado 2.3 (*“Instalaciones para la transformación de metales ferrosos”*), **Epígrafe 2.3.c)** (*“Aplicación de capas de protección de metal fundido con una capacidad de tratamiento de más de 2 toneladas de acero bruto por hora”*).

6.2. Nivel de control actual de las emisiones atmosféricas en el sector.

El marco legal básico en materia de emisiones atmosféricas (en lo relativo al Control Reglamentario de las mismas) viene definido por la Ley 38/1972, *de protección del Medio Ambiente Atmosférico*, y el Decreto 833/1975 que la desarrolla.

El sector de la galvanización en caliente está clasificado dentro del **Grupo B, epígrafe 2.5.2⁵** del Anexo II (*“Catálogo de Actividades Potencialmente Contaminadoras de la Atmósfera”*), del citado Decreto 833/1975. Esta clasificación implica la obligatoriedad de llevar a cabo Inspecciones Reglamentarias cada tres años como mínimo.

⁵ *“Galvanizado, estañado y emplomado de hierro, o revestimientos con un metal cualquiera por inmersión en un baño de metal fundido”.*

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Como quiera que en la legislación vigente no hay fijados límites de emisión para el sector de la galvanización, los controles que usualmente se llevan a cabo, de acuerdo con lo solicitado por las Comunidades Autónomas, son los siguientes:

- ✓ Foco de extracción de gases del baño de zinc fundido: partículas, **zinc**⁶ y parámetros de combustión (**CO**, **SO₂**, **NO_x** y opacidad).
- ✓ Foco de emisión de instalación auxiliar de combustión: parámetros de combustión (**CO**, **SO₂**, **NO_x** y opacidad).
- ✓ De manera adicional, en algunos casos se realizan controles de **inmisión** (calidad del aire en el entorno de la planta) de ácido clorhídrico.

Como se verá más adelante, los parámetros resaltados en negrita forman parte del listado de sustancias a declarar como parte del inventario EPER, si bien en dicho listado se incluyen otras muchas sustancias no sujetas a control reglamentario hasta la fecha.

De este modo, de disponer de controles de estas sustancias correspondientes al año en curso sobre el que se declaren las emisiones, se podrán utilizar dichos resultados como base de partida para realizar los cálculos correspondientes a la declaración EPER correspondiente⁷.

En cuanto al resto de parámetros no sujetos a control reglamentario, pero incluidos en el Inventario EPER del sector, más adelante se detalla cómo determinar sus emisiones según los mecanismos que se contemplan a tal efecto.

⁶ Esta sustancia sólo se controla en determinadas empresas, ya que en la legislación vigente no hay establecido ningún límite para la emisión de zinc.

⁷ En el capítulo 7.1. de este documento se informa sobre los cálculos a realizar con ese propósito.

6.3. Obligaciones derivadas de la aplicación del Inventario EPER.

Tal y como ya se ha comentado anteriormente, la obligación más evidente que se aplica a los titulares de las instalaciones afectadas es la de **declarar anualmente sus emisiones de sustancias contaminantes al agua y a la atmósfera**. El primer destinatario de estos datos será el órgano competente de la **Comunidad Autónoma** en la que esté implantada la instalación industrial en cuestión; las Comunidades Autónomas, tras validar y enviar los datos al Inventario EPER-España de ámbito nacional, pasarán posteriormente a formar parte del Inventario EPER de ámbito europeo.

La declaración de las emisiones de cada instalación se realizará mediante la introducción de los totales medidos (**M**), calculados (**C**) o estimados (**E**) en el formulario *web* de la página de Internet ***www.eper-es.com*** habilitada por el Ministerio de Medio Ambiente a tales efectos, o en los formularios facilitados por los órganos competentes de las Comunidades Autónomas.

En el Anexo A1 de la Decisión 2000/479/CE se recoge la lista con las 50 sustancias contaminantes (37 de ellas relativas a la atmósfera y 26 al agua) que se controlarán en el Inventario Europeo. Asociados a estas sustancias, se establecen unos ***umbrales de notificación***; se trata de unos valores de emisión (expresados en kg/año) que, de superarse por parte de cualquier actividad del Anejo 1 de la Ley 16/2002, implicarán la declaración de tales emisiones al Inventario EPER de ámbito europeo.

No obstante lo anterior, el Ministerio de Medio Ambiente ha establecido la obligación de declarar a las Comunidades Autónomas las emisiones de ***todas las sustancias que se emitan*** (sea cual sea la magnitud de tales emisiones) en un complejo industrial en el que se desarrolle una actividad del Anejo 1 de la Ley 16/2002. Sin embargo, en el informe que el Ministerio de Medio Ambiente envíe en su momento a la Comisión se incluirán únicamente las emisiones que hayan superado los ***umbrales de notificación*** fijados en el Anexo A1 de la Decisión 2000/479/CE.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

En el *Documento de Orientación para la Realización del EPER*, elaborado por la Comisión Europea⁸, se incluyen una serie de **sublistas sectoriales**, en las que se orienta sobre cuáles de las 50 sustancias pueden ser emitidas en cada una de las actividades del Anexo I de la Directiva 96/61/CE y del Anejo 1 de la Ley 16/2002. No obstante, en la declaración de emisiones EPER de un complejo industrial se deberán incluir datos de todas las sustancias emitidas en dicho complejo, independientemente de si están o no incluidas en la sublista sectorial correspondiente a la actividad desarrollada.

En la tabla de la página siguiente se muestran las sustancias incluidas en la sublista correspondiente al sector de galvanización en caliente (epígrafe 2.3.c.), junto con los umbrales de notificación para cada una de ellas:

⁸ Este documento está disponible en castellano en el sitio de Internet:
www.eper-es.com/pdfs/guiaeper.pdf

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Sublista sectorial correspondiente al epígrafe 2.3.c) del Anejo 1 de la Ley 16/2002.

“Aplicación de capas de protección de metal fundido con una capacidad de tratamiento de más de 2 toneladas de acero bruto por hora”

EMISIONES AL AGUA		EMISIONES AL AIRE	
SUSTANCIA	UMBRAL NOTIF. (kg/año)	SUSTANCIA	UMBRAL NOTIF. (kg/año)
Cd y compuestos	5	CO	500 000
Hg y compuestos	1	CO₂^(v)	100 000 000
Pb y compuestos	20	NO_x (como NO₂)	100 000
Zn y compuestos	100	SO_x (como SO₂)	150 000
Compuestos organoestánicos⁽ⁱ⁾	50	As y compuestos	20
Hidrocarburos aromáticos policíclicos⁽ⁱⁱ⁾	5	Cd y compuestos	10
Carbono orgánico total⁽ⁱⁱⁱ⁾	50 000	Cr y compuestos	100
Cloruros	2 000 000	Cu y compuestos	100
Fluoruros	2 000	Hg y compuestos	10
---	---	Ni y compuestos	50
---	---	Pb y compuestos	200
---	---	Zn y compuestos	200
---	---	PCDD/F (dioxinas y furanos)^(iv)	0,001
---	---	Cloro y compuestos inorgánicos (como HCl)	10 000
---	---	Flúor y compuestos inorgánicos (como HF)	5 000

(i) expresados como Sn total

(ii) sumatorio de los 6 PAHs de Borneff: Benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(b)fluoranteno.

(iii) expresado como TOC o como DQO/3

(iv) expresados como I-TEQ

(v) Aunque el parámetro CO₂ no está incluido en la sublista sectorial correspondiente al epígrafe 2.3.c), se ha incluido en esta guía por su especial interés, dada la situación actual en torno a los GEI (gases de efecto invernadero).

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Se establecen tres métodos para la **determinación de las emisiones** de las sustancias (tanto al aire como al agua):

Todos los datos de emisiones deberán ir identificados con las letras **M (medido)**, **C (calculado)** o **E (estimado)**, las cuales indican su método de determinación, expresados en kg/año y con tres dígitos significativos.

En aquellos casos en que el dato sea la suma de las emisiones procedentes de más de una fuente existente en el complejo, se pueden utilizar diferentes métodos de determinación de emisiones en las distintas fuentes. Se asignará un único código (“**M**”, “**C**” o “**E**”) que corresponderá al método utilizado para determinar la mayor contribución al dato total de emisión notificado.

- ✓ **Se entiende por MEDIDO (M):** dato de emisión con base en medidas realizadas utilizando métodos normalizados o aceptados; aunque sea necesario realizar cálculos para transformar los resultados de las medidas en datos de emisiones anuales. Un dato es medido cuando:
- Se deduce a partir de los resultados de controles directos de procesos específicos en el complejo, con base en medidas reales de concentración de contaminante para una vía de emisión determinada.
 - Es el resultado de métodos de medida normalizados o aceptados.
 - Se calcula con base en los resultados de un periodo corto y de medidas puntuales.

- ✓ **Se entiende por CALCULADO (C):** dato de emisión con base en cálculos realizados utilizando métodos de estimación aceptados nacional o internacionalmente y factores de emisión, representativos del sector industrial. Un dato es calculado cuando:
- Cálculos utilizando datos de actividad (como consumo de fuel, tasas de producción, etc.) y factores de emisión.
 - Métodos de cálculo más complicados utilizando variables como la temperatura, radiación global, etc.
 - Cálculos basados en balances de masas.
 - Métodos de cálculo de emisiones descritos en referencias publicadas.
- ✓ **Se entiende por ESTIMADO (E):** dato de emisión basado en estimaciones no normalizadas, deducido de las mejores hipótesis o de opiniones autorizadas. Un dato es estimado cuando:
- Opiniones autorizadas, no basadas en referencias disponibles publicadas.
 - Suposiciones, en caso de ausencia de metodologías reconocidas de estimación de emisiones o de guías de buenas prácticas.

En resumen, los datos de las emisiones deben ser en kg/año con tres dígitos significativos e identificados con los códigos (M), (C) o (E).

6.3. Información que se debe incluir en la declaración de emisiones.

A continuación se muestran resumidamente los datos que se deberán incluir en el formulario de declaración de emisiones de la aplicación informática de EPER-España www.eper-es.com.

IDENTIFICACIÓN DEL COMPLEJO INDUSTRIAL		
Nombre de la empresa matriz		
Nombre del complejo		
Domicilio (dirección postal) del complejo		
Coordenadas geográficas		
Código NACE (4 dígitos). Actividades industriales con procesos de galvanización:		
✓ 2851 – Tratamiento y revestimiento de metales.		
✓ 2722 – Fabricación de tubos de acero.		
Principal actividad económica		
Volumen de producción (opcional)		
Organismos reguladores (opcional) (Autoridades competentes)		
Número de instalaciones (opcional)		
Número de horas de trabajo al año (opcional)		
Número de empleados (opcional)		
CÓDIGO NOSE-P ⁽¹⁾ DE LA ACTIVIDAD		
Galvanización en caliente: código NOSE-P 105.01		
De existir otras “actividades IPPC” dentro del mismo complejo industrial, deberán identificarse igualmente, declarando sus emisiones correspondientes.		
DATOS DE LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA		
Contaminante 1	M: medido	emisiones expresadas en kg/año para cada contaminante
...	C: calculado	
Contaminante N	E: estimado	
DATOS DE LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA		
Contaminante 1	M: medido	emisiones expresadas en kg/año para cada contaminante
...	C: calculado	
Contaminante N	E: estimado	

⁽¹⁾ Listado de códigos disponible en el Anexo A3 de la Decisión 2000/479/CE, y en el Anejo 2, Apartado C del Borrador de Proyecto de Real Decreto (de 26 de diciembre de 2003) por el que se aprueba el Reglamento para el Desarrollo y Ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).

7 DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA.

7.1 Criterios para la determinación de las emisiones.

A continuación se indican, las metodologías sugeridas (código **M**, **C** o **E**) para la determinación de las emisiones anuales en las instalaciones de galvanizado. Se han considerado, de entre las 37 sustancias relativas a emisiones a la atmósfera del Anexo A1 de la Decisión 2000/479/CE (EPER), aquellas identificadas en el punto 5.2 de esta Guía como potencialmente emitidas en alguna de las etapas del proceso productivo.

➤ **CO, CO₂, NO_x (COMO NO₂), SO_x (COMO SO₂):** como ya se ha visto, estos contaminantes tienen su origen común en las **instalaciones auxiliares de combustión**, dispuestas para el calentamiento del crisol de galvanización (y también, para el calentamiento de los baños de desengrase y mordentado así como del sistema de secado por aire caliente, donde proceda).

⇒ **Determinación de las emisiones:** preferiblemente, se **medirán (código M)** según las metodologías indicadas en el **Anexo I** de este documento (o equivalentes). Las medidas se deberán realizar en el **foco de emisiones** correspondiente a las **instalaciones auxiliares de combustión**, durante un período de tiempo suficiente para asegurar la representatividad de las medidas. En este sentido, se recomienda utilizar las medidas realizadas por un Organismo de Control Autorizado en Inspecciones Reglamentarias. (Según los requisitos legales aplicables a este tipo de controles, se deben realizar tres medidas de una duración individual de 60 minutos).

Si existe más de un foco asociado a procesos de combustión (por ejemplo, calderas de calefacción, quemadores auxiliares del horno de secado, turbinas de cogeneración...), se deberá medir en todos ellos, y las emisiones totales de cada parámetro serán la suma de las correspondientes a todos los focos de combustión.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Partiendo de estos controles, lo usual es disponer de tres medidas de cada contaminante, y tres valores de caudal. Así, los cálculos a realizar para determinar las emisiones anuales serán los siguientes:

$$M_{Ci} \left(\frac{\text{kg}}{\text{año}} \right) = \frac{\sum_{n=1}^3 [(C_{Ci})_n \cdot Q_n \cdot F_{Ci}]}{3 \cdot 10^6} \cdot t (\text{h/año})$$

donde:

- ✓ **M_{Ci} (Kg/año)** es la emisión del contaminante Ci (siendo $Ci = \text{NO}_x$, SO_2 ó CO) expresada en kg/año (es, por tanto, el valor a declarar al inventario EPER).
- ✓ **C_{Ci}** es la concentración del contaminante Ci expresada en ppm.
- ✓ **Q_n** es la medida “n” (siendo $n=1, 2$ ó 3 , para cada una de las tres medidas reglamentarias tomadas en una Inspección) del caudal de gases en chimenea, expresado en Nm^3/h .
- ✓ **F_{Ci}** es el factor de conversión de ppm a mg/Nm^3 para cada uno de los contaminantes Ci . Concretamente:
 - $F_{\text{NO}_x} = 2,0536$
 - $F_{\text{SO}_2} = 2,857$ (el resultado de SO_2 de la Inspección Reglamentaria puede estar expresado en mg/Nm^3 ; en ese caso, no será necesario aplicar el factor de conversión F_{SO_2}).
 - $F_{\text{CO}} = 1,250$
 - en cuanto al CO_2 , su concentración en los gases de emisión normalmente se mide en % en volumen; así, habría que multiplicar este valor por 10^5 para pasar a ppm; a partir de ahí, considerar el F_{CO_2} como con los otros parámetros. $F_{\text{CO}_2} = 1,964$
- ✓ **t (h/año)** es el tiempo total de funcionamiento de la(s) instalación(es) de combustión, en horas/año.

NOTA: como ya se ha comentado antes, este cálculo deberá repetirse con los resultados de las medidas de todos los focos de combustión, si es que hay más de uno.

Los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

⇒ **Método alternativo:** en el caso de no disponer de medidas directas correspondientes a Inspecciones o Autocontroles reglamentarios, y siempre que la disposición del foco de emisión no pueda acondicionarse para los trabajos de análisis de gases⁹, se recomienda el **cálculo (código C)** en base a los factores de emisión que se muestran en el capítulo siguiente.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **CALCULADO (C)**.

NOTA: en el caso de que el combustible empleado sea gas natural, dado su nulo contenido en azufre, las emisiones de SO₂ pueden considerarse poco significativas.

➤ **CLORO Y COMPUESTOS INORGÁNICOS (HCl):** los vapores de HCl son emitidos en dos etapas diferenciadas:

- **decapado**, si se realiza en baño de ácido clorhídrico. (Si el agente decapante es otro, como ácido sulfúrico, se obviará esta contribución).
- **inmersión en zinc fundido** (por los vapores generados en la descomposición de las sales de mordiente).

⇒ **Determinación de las emisiones:** en el caso de existir sistemas de extracción (con campanas cerradas o enclaustramientos) en el crisol, y ranuras de aspiración o cualquier otro sistema de captación y canalización al exterior de los gases de decapado, se recomienda la **medida (código M)** de este contaminante, **en ambos focos** (las emisiones de HCl serán la suma de las medidas en los dos focos). Dado que no suele ser un parámetro sometido a inspección en la actividad de

⁹ Según el Anexo III de la Orden de 18 de Octubre de 1976, sobre prevención y control de la contaminación atmosférica industrial. En el Anexo III de este documento se muestran tales criterios.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

galvanización, probablemente las medidas deberán hacerse específicamente para la cuantificación de las emisiones según EPER.

Bastará con **una medida de HCl en cada foco**, con una duración mínima de **60 minutos** y en condiciones de operación de la planta representativas de la carga productiva normal.

Las metodologías de muestreo y análisis se ajustarán a lo especificado en el **Anexo I** de este documento. Los focos deberán estar **aconicionados** para el análisis y toma de muestra de gases, según el Anexo III de la Orden de 18 de Octubre de 1976 y el Anexo III de este documento.

Los cálculos a realizar a partir de los resultados de las medidas serán los siguientes:

$$M_{HCl} \left(\frac{kg}{año} \right) = \sum_p \left[\frac{[(C_{HCl})_p \cdot Q_p]}{10^6} \cdot t(h/año)_p \right]$$

donde:

- ✓ **M_{HCl} (Kg/año)** es la emisión de HCl expresada en kg/año (es, por tanto, el valor a declarar al inventario EPER); se calcula mediante sumatorio de las emisiones anuales de HCl en las etapas de decapado y de galvanizado.
- ✓ **$C_{HCl, p}$** es la concentración HCl expresada en mg/Nm³, para el proceso “p” (en el caso de los procesos de decapado y galvanizado).
- ✓ **Q** es la medida del caudal de gases en chimenea, expresado en Nm³/h.
- ✓ **t (h/año)** es el tiempo total de funcionamiento cada uno de los procesos “p”, en horas/año.

Los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

⇒ **Método alternativo:** en el caso de no existir sistemas de canalización de emisiones en alguno de los dos procesos indicados, su contribución a las emisiones de HCl (que serán, pues, emisiones *difusas*) se determinará mediante **cálculo (código C)** a partir de los factores de emisión indicados en el siguiente capítulo.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **CALCULADO (C)**.

- **METALES (Cd, Ni, Pb, Zn):** sus emisiones están originadas en el **crisol de galvanización**. La cuantía de estas emisiones dependerá en gran medida de la existencia o no de un **filtro de mangas** en el foco de evacuación de los gases del crisol (caso de haber una **campana** o sistema equivalente de extracción de humos). Siendo el principal foco de emisiones de la instalación, y sujeto a Inspección Reglamentaria (al igual que los focos de combustión), deberá estar debidamente acondicionado¹⁰ para análisis y toma de muestras de contaminantes; por tanto, se recomienda la **medición (código M)** de los contaminantes indicados.

De los cuatro metales indicados, a lo sumo se dispondrá de medidas reglamentarias del **Zn** (tres medidas). De ser así, las emisiones de zinc se calcularán siguiendo la fórmula de la página siguiente:

¹⁰ Según se indica en el Anexo III de la Orden de 18 de Octubre de 1976, sobre prevención y control de la contaminación atmosférica industrial. En el Anexo II de este documento se muestran tales criterios.

$$M_{Zn} \left(\frac{\text{kg}}{\text{año}} \right) = \frac{\sum_{n=1}^3 [(C_{Zn})_n \cdot Q_n]}{3 \cdot 10^6} \cdot t (\text{h/año})$$

donde:

- ✓ M_{Zn} (**kg/año**) es la emisión de Zn expresada en kg/año (es, por tanto, el valor a declarar al inventario EPER).
- ✓ C_{Zn} es la concentración de Zn expresada en mg/Nm^3 (se dispondrá de 3 medidas, para "n"=1, 2 ó 3).
- ✓ Q_n es la medida "n" (siendo n=1, 2 ó 3, para cada una de las tres medidas reglamentarias tomadas en una Inspección) del caudal de gases en chimenea, expresado en Nm^3/h .
- ✓ t (**h/año**) es el tiempo total de funcionamiento del crisol de galvanizado, en horas/año.

Los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

En el caso de que no se disponga de medidas previas de zinc (y muy probablemente tampoco de los otros tres metales), bastará con **un único muestreo** para todos ellos, con una **duración mínima de 60 minutos** (y en condiciones representativas de la producción normal en el crisol) según las metodologías de muestreo y análisis que se indican en el **Anexo I** de este documento. Se deberán tener en cuenta las emisiones de los metales en **fracción particulada y gaseosa**. El cálculo a realizar sería el que se muestra en la página siguiente:

$$M_{Mi} \left(\frac{\text{kg}}{\text{año}} \right) = \frac{[C_{Mi} \cdot Q]}{10^6} \cdot t(\text{h/año})$$

donde:

- ✓ $M_{Mi}(\text{kg/año})$ es la emisión del Metal “i” expresada en kg/año (es, por tanto, el valor a declarar al inventario EPER).
- ✓ C_{Mi} es la concentración del Metal “i” expresada en mg/Nm³.
- ✓ Q es la medida del caudal de gases en chimenea, expresado en Nm³/h.
- ✓ $t(\text{h/año})$ es el tiempo total de funcionamiento del crisol de galvanizado, en horas/año.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

⇒ **Método alternativo:** en el caso de no existir campana y foco de emisión de gases, las emisiones de metales serán de tipo deslocalizado o *difuso*. En estos casos, las emisiones se determinarán mediante **cálculo (código C)** según los factores de emisión que se indican en el capítulo siguiente.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **CALCULADO (C)**.

NOTA: dado que el níquel se añade opcionalmente al baño de galvanización (con el objeto de controlar el crecimiento de las capas de aleación Zn-Fe), sus emisiones sólo se determinarán (ya sea mediante medición o cálculo) si se emplea este aditivo en el baño de zinc fundido; en caso contrario, las emisiones de este metal en este sector son normalmente poco significativas.

*DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)*

- **CROMO (Cr)**: actualmente, en el sector del galvanizado en caliente sólo hay presencia de compuestos de cromo (cromatos/ácido crómico) en las instalaciones que disponen de baño de pasivado como etapa final del proceso. En esta etapa cabe esperar unas emisiones de vapores crómicos que dependerán en gran medida de la temperatura del baño de pasivado.

En la bibliografía y documentación consultada no se han podido encontrar factores de emisión asociados a la etapa de pasivado. Así, con carácter general, se propone la **medición (código M)** para determinar las emisiones de vapores crómicos, en aquellas instalaciones que estén debidamente acondicionadas para la medición y análisis de emisiones atmosféricas. A partir del valor medido, el cálculo a desarrollar para cuantificar las emisiones anuales se ajustará a la ecuación indicada en la página anterior (para la determinación de las emisiones de Zn, Ni ó Cd a partir de valores de medición directa).

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

- **COBRE (Cu)**: la presencia de este metal en el baño de zinc fundido se debe únicamente a la existencia de impurezas, bien en el propio zinc (en valores inferiores al 0,002 %) o en algunos aceros (puede llegar al 0,05 %). En la bibliografía consultada no se ha podido encontrar ningún factor de emisión fiable para este metal; no obstante, se deben mencionar los siguientes aspectos:
- el cobre, en estado metálico, tiene un punto de fusión de 1083 °C y un punto de ebullición de 2567 °C (420 y 907 °C, respectivamente, para el zinc)¹¹.
 - la presión de vapor del cobre en torno a los 440 °C (temperatura de trabajo del baño de galvanizado) es del orden de 10^{-16} mmHg, frente a los 0,29 mmHg (aproximadamente) del zinc.

¹¹ "Handbook of Chemistry and Physics". David R. Lyde, 71st edition (1990-1991), CRC Press Inc.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

- en función de los datos anteriores, se puede afirmar que la posible emisión de cobre, en el crisol de galvanizado, se produciría en forma particulada, ya que su presencia en fase vapor, a las temperaturas de trabajo indicadas, puede considerarse despreciable.
- de esta manera, aquellas instalaciones que dispongan de sistema de captación y filtración (campana+filtro de mangas) de los gases de galvanizado, reducen de hecho sus emisiones de cobre en un 95%, según el rendimiento estimado de depuración de los sistemas indicados.

Las anteriores observaciones resultan orientativas acerca de la escasa entidad de las posibles emisiones de cobre en las instalaciones de galvanización incluidas en el alcance de este estudio. No obstante, ante la falta de datos empíricos suficientemente representativos, no se aporta ningún factor de emisión para este metal. **De este modo, la metodología recomendada para la determinación de las emisiones de cobre es la medición directa (código M) mediante muestreo extractivo, en aquellas instalaciones debidamente acondicionadas para ello.** Los cálculos que se realicen a partir de los valores medidos se basarán en la ecuación indicada en la página 30.

Los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

- **ARSÉNICO (As) Y MERCURIO (Hg):** en función de las características de las materias primas (zinc con determinados aditivos, algunos de los cuales se consideran en el apartado anterior) y las piezas a galvanizar (aceros y fundición de hierro), no parece probable la presencia de estos dos metales en las emisiones del crisol, precisamente por su elevada toxicidad y nula aplicación en los procesos de fundición, laminado y galvanizado.

Por ello, **las emisiones de arsénico y mercurio en este sector son normalmente poco significativas.**

- **DIOXINAS Y FURANOS (PCDD/F):** como se ha comentado anteriormente, los **PCDD/F** pueden generarse tras la exposición de materia orgánica a procesos en los que se alcanzan temperaturas superiores a 200 °C en presencia de sustancias precursoras que contengan átomos de cloro. Básicamente se trata de las condiciones de trabajo existentes en la atmósfera próxima a la superficie del **baño de galvanización**, de modo que estos compuestos potencialmente podrían generarse en el mismo.

No obstante, la presencia de materia orgánica es esencial en el proceso de formación de PCDD/F, de modo que un **desengrase adecuado** puede evitar (o minimizar sensiblemente) estas reacciones de formación, evitando el paso de sustancias orgánicas (aceites de corte, por ejemplo) al crisol.

En los Inventarios de sustancias contaminantes que se han consultado para la realización de este documento (Inventario AP-42 de US-EPA, *National Pollutant Inventory* Australiano, Inventario *CORINAIR* de la Agencia Europea del Medio Ambiente, etc), se obvia la contribución del sector del galvanizado a las emisiones globales de PCDD/F, por su **escasa entidad** en relación a otros procesos industriales mucho más significativos.

En España, el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) ha llevado a cabo un proyecto de elaboración de un **inventario de emisiones de PCDD/F** específico para el **sector de la galvanización general**¹², en el que se proponen los **factores de emisión** específicos que se indican en el apartado 7.2 de este documento.

Dado el elevado coste económico de los muestreos y análisis de dioxinas y furanos, y teniendo en cuenta la baja tasa de emisión de estos compuestos, se recomienda el **cálculo (código C)** de sus emisiones, según los **factores de emisión** anteriormente indicados.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **CALCULADO (C)**.

- **FLÚOR Y COMPUESTOS INORGÁNICOS (HF)**: en función de la información recabada en las visitas que se han llevado a cabo durante la preparación de este documento, el ácido fluorhídrico no se emplea en ninguna etapa (en cualquiera de sus variantes) en el sector de la galvanización. Tampoco es probable la presencia de sales fluoradas en el crisol de galvanizado o en cualquiera de las otras etapas del proceso.

No obstante, como ya se ha comentado anteriormente, existe alguna planta en la que se utiliza, con carácter puntual, ácido fluorhídrico para el tratamiento decapante de determinadas fundiciones.

Así, en las instalaciones en las que no se emplee ácido fluorhídrico, **las emisiones de HF en este sector son normalmente poco significativas.**

¹² "Evaluación de la Generación de Dioxinas y Furanos en el Sector de la Galvanización en Caliente en el año 2002". B. Fabrellas, M.L. Ruiz, M. Martínez, P. Sanz, D. Larrazábal. Editorial CIEMAT, 2003. ISBN 84-7834-462-4.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

En las instalaciones en las que se utilice HF en el proceso de decapado, dado que no se dispone de factores de emisión para este proceso, se recomienda la **medición (código M)**, en aquellas instalaciones que estén acondicionadas para el análisis y toma de muestras de emisiones atmosféricas. A partir de los valores medidos, se realizarán los cálculos pertinentes según la ecuación planteada en la página 30.

Por tanto, los datos de emisiones obtenidos por este método siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

7.2 Factores de emisión.

Todos los datos de emisiones de cualquier sustancia obtenidos a partir de factores de emisión deberán consignarse como dato **CALCULADO (C)** a efectos del Inventario EPER.

En este apartado se muestran los factores de emisión necesarios para determinar las emisiones a la atmósfera mediante **cálculo (código C)**. Los cálculos se basan en el producto de un *parámetro indicador* representativo de la carga productiva de la actividad (kg de material galvanizado, Tm de zinc consumido, etc) por un *factor empírico*, indicativo de las emisiones de una sustancia en concreto por unidad del parámetro indicador.

Todos los factores que se muestran a continuación tienen por lo tanto la misma expresión general; de este modo, el cálculo para determinar las emisiones de cada uno de los contaminantes será el siguiente:

$$M_{Ci} = EF(Z)_{Ci} \cdot Z(t)$$

donde:

- ✓ M_{Ci} es la tasa de emisión total del contaminante Ci , en kg/año.
- ✓ $EF(Z)_{Ci}$ es el factor de emisión para el contaminante Ci , expresado como kg de Ci emitidas por unidad de Z , el indicador característico de la producción de la planta (siendo Z las toneladas de zinc fundido en el crisol, por ejemplo).
- ✓ $Z(t)$ es la expresión temporal (anual) de Z (kg de zinc fundido al año, por continuar con el ejemplo anterior).

De este modo, se muestran en la tabla de la página siguiente los factores de emisión para cada uno de los contaminantes referidos en el apartado anterior.

DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)

CONTAMINANTE	PROCESO	FACTOR EMISIÓN (EF)	UNIDADES	PARÁMETRO INDICADOR (Z)
HCl	decapado	0,002 ⁽ⁱ⁾ (*)	kg/T metal decapado	Toneladas de metal decapado
	galvanizado	0,1918 (**)	kg/T zinc consumido	Toneladas de Zinc consumido
Cd	galvanizado	0,0019 (**)		
Ni	galvanizado	0,0078 ⁽ⁱⁱ⁾ (**)		
Pb	galvanizado	0,1327 (**)		
Zn	galvanizado	0,1432 (**)		
PCDD/F	galvanizado	30 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ (***)	ng I-TEQ/T metal galvanizado	Toneladas de metal galvanizado
	galvanizado	79 ^(iv) (***)		

⁽ⁱ⁾ Factor específico para la operación de decapado de acero en laminación.

⁽ⁱⁱ⁾ Sólo se empleará este factor de emisión en las instalaciones que empleen el níquel como aditivo en el baño de galvanizado.

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Para instalaciones con captación y filtración de los humos del baño de galvanización.

^(iv) Para instalaciones sin captación ni filtración de los humos del baño de galvanización.

IMPORTANTE: los factores de emisión de PCDD/F están expresados en ng I-TEQ por T. de metal galvanizado; al calcular las emisiones totales, se deberá hacer el cambio de unidades a kg I-TEQ por toneladas de metal, multiplicando por 10^{-12} .

(*) Fuente: IHOB. "Guías Técnicas para la Estimación, Medición y Cálculo de las Emisiones al Aire. Sector Transformación de Metales Férreos"

(**) Fuente: Environment Australia: National Pollutant Inventory (NPI) – Emission Estimation Technique Manual for Galvanizing

(***) Fuente: "Evaluación de la Generación de Dioxinas y Furanos en el Sector de la Galvanización en Caliente en el año 2002". B. Fabrellas, M.L. Ruiz, M. Martínez, P. Sanz, D. Larrazábal. Editorial CIEMAT, 2003. ISBN 84-7834-462-4.

NOTA: Los factores indicados se refieren a emisiones directas, sin sistemas de depuración. En el caso de los metales emitidos en el crisol de galvanizado, si hay instalada una campana de extracción con filtro de mangas previo al conducto de salida, las emisiones de material particulado pueden verse reducidas en un 95%. Las emisiones totales calculadas por medio de factores de emisión, por tanto, deberán multiplicarse en este caso por 0,05

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Por sus especiales características, se muestran separadamente los factores de emisión para los gases de combustión (CO, NO_x y SO₂) generados en las instalaciones auxiliares de combustión de la planta:

COMBUSTIBLE	CO ₂	CO	NO _x	SO ₂	
Gas Natural	aire	55,8 Kg/GJ	10 g/GJ	62 g/GJ	despreciable
	oxígeno	56,1 Kg/GJ	despreciable	despreciable	despreciable
Fuel Oil	76,6 Kg/GJ	10 g/GJ	150 g/GJ	497,6 g/GJ	
Gasóleo C	73,4 Kg/GJ	10 g/GJ	80 g/GJ	92,31 g/GJ	
GLPs	62,5 Kg/GJ	17 g/GJ	99 g/GJ	despreciable	
Turbinas de gas:					
gas natural	55,8 KG/GJ	10 g/GJ	160 g/GJ	despreciable	
GLPs	62,5 Kg/GJ	1,6 g/GJ	398 g/GJ	despreciable	

Se supone una fracción de carbono oxidada del 99.5% para gas natural y 99% para los derivados del petróleo (Fuente: IHOBÉ – “Guías Técnicas para la Estimación, Medición y Cálculo de las Emisiones al Aire. Sector Transformación de Metales Férricos”; Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC) – “Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories”).

Es importante destacar que, en el caso de los factores de emisión de gases de combustión (expresados en gr ó Kg de contaminante por GJ de combustible), la aplicación de la ecuación de la pág. 30 daría como resultado unas emisiones totales expresadas en gramos/año, por lo que se deberá realizar un cálculo posterior para pasar a kg/año (dividiendo por 10³).

FACTORES DE RELACION ENTRE DISTINTAS UNIDADES – COMBUSTIBLES FÓSILES			
COMBUSTIBLE	UNIDAD DE PARTIDA	UNIDAD REQUERIDA	FACTOR DE RELACIÓN
gas natural	MW·h	GJ	3,6 GJ/MW·h
gas natural	Nm ³		0,038 GJ/Nm ³
gas natural	Termias		0,0038 GJ/Termia
Fuel Oil	Toneladas		40,2 GJ/tonelada
Gasóleo C	Toneladas		43,3 GJ/tonelada
GLPs	Toneladas		47,31 GJ/tonelada

8 DETERMINACIÓN DE LAS EMISIONES AL AGUA.

8.1 Criterios para la determinación de las emisiones.

Como se ha visto en el punto 5.2, las prácticas productivas y de gestión de residuos implantadas en los últimos años han desembocado en una situación general diametralmente opuesta a la existente con anterioridad, en la que era habitual verter directamente a la red de saneamiento determinados baños agotados o aguas de lavado saturadas.

Hoy en día, estas buenas prácticas han llevado a la reutilización de los baños de lavado saturados como aporte a los baños previos, de modo que se disminuye el consumo de agua de aporte y se elimina un residuo líquido (o potencial vertido).

De igual manera, la regeneración en continuo de la solución de mordentado reduce considerablemente la generación de residuos líquidos por agotamiento del baño, obteniendo además en algunos casos un subproducto (cloruro ferroso-férrico) que puede ser vendido a terceras empresas. Por otro lado, los baños completamente agotados (y que no son susceptibles ya de regeneración o aporte) ya no se vierten al colector, sino que se entregan a gestores autorizados de residuos.

Todas estas prácticas han llevado a que el vertido líquido de una planta del sector corresponda casi exclusivamente a las aguas de origen sanitario. No cabe esperar, por ello, una elevada carga de contaminantes metálicos u orgánicos (organoestánicos, PAHs...). Únicamente cabe esperar una presencia apreciable de estas sustancias en el vertido líquido en el caso de derrames accidentales que alcancen el sistema de colectores de la planta; no obstante, sí cabría esperar una mayor presencia de contaminantes en el vertido líquido final tras llevar a cabo operaciones de manguero o lavado en el interior de las naves.

**DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)**

Por otro lado, los contaminantes particulados/aerosoles emitidos a la atmósfera pueden sufrir una deposición rápida a pocos metros del foco de emisión, de modo que las aguas pluviales pueden arrastrar toda esta materia depositada sobre las cubiertas de las naves, pavimentos, zonas de acopio de material, etc, y alcanzar el colector de vertido; una muestra del vertido final tomada en estas condiciones presentaría un alto contenido en metales y orgánicos, y resultaría poco representativa de las operaciones normales de la planta.

Por ello, y dada la posible heterogeneidad entre las distintas plantas, la metodología a seguir para la determinación de las emisiones al agua deberá ser la de **medición (clase M)**, mediante **muestreo** del agua de vertido final y **análisis** posterior en laboratorio.

Es recomendable que el vertido se lleve a cabo con **tomamuestras secuencial** automático, cubriendo de esta manera el vertido a lo largo de una **jornada completa** de trabajo. Como alternativa, se podrá tomar una muestra puntual del vertido, en condiciones que resulten representativas de las operaciones normales llevadas a cabo en la planta.

Las determinaciones analíticas se realizarán según las técnicas y metodologías normalizadas que se indican en el **Anexo II** de este documento. En cuanto a los cálculos a realizar a partir de los resultados obtenidos, serán los siguientes:

$$M_{Ci} = \frac{C_{Ci} \cdot Q_v \cdot t(h/año)}{10^3}$$

donde:

- ✓ M_{Ci} es la emisión del contaminante Ci , en kg/año
- ✓ C_{Ci} es la concentración medida del contaminante Ci , en mg/l
- ✓ Q_v es el caudal de vertido, en m^3/h
- ✓ $T(h/año)$ es el tiempo de operación de la planta, en h/año.

9 ANEXO I. TÉCNICAS RECOMENDADAS DE MUESTREO Y ANÁLISIS PARA LA MEDICIÓN (M) DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA.

A continuación se incluyen, a título informativo, algunas metodologías recomendadas¹³ y normas de referencia para la toma de muestras, análisis y medición directa de los distintos contaminantes mencionados en esta guía.

PARÁMETRO: GASES DE COMBUSTIÓN (CO, NO_x, SO₂)

Método recomendado

Muestreo a caudal constante; determinación "in situ" mediante analizador portátil equipado con células electroquímicas específicas para cada gas (CO, SO₂, NO, NO₂).

Normas de Referencia: **Método EPA-CTM-030; DIN 33962**

Método alternativo (para el SO₂)

Muestreo a caudal constante, con retención del SO₂ sobre solución absorbente de peróxido de hidrógeno.

Cuantificación en laboratorio:

- método de la Thorina (volumetría) según **Orden de 10/08/1976 y EPA – 6 A**
- cromatografía HPLC

Observaciones

Salvo en instalaciones que utilicen fuel-oil, se recomienda la medición "in situ" mediante analizador portátil equipado con células electroquímicas.

¹³ Esta relación de metodologías no es exhaustiva, ni excluyente de otros métodos equivalentes que se correspondan con normas reconocidas a nivel nacional y/o internacional.

PARÁMETRO: CLORUROS – HCl

Método recomendado

Muestreo a **caudal constante**; retención del HCl gaseoso sobre solución absorbente acidulada.

Cuantificación en laboratorio por **cromatografía iónica**.

Norma de Referencia: **Método EPA – 26A**

Método alternativo

Muestreo **isocinético**. Retención de cloruros sólidos en filtro y gaseosos en solución absorbente.

Cuantificación por **potenciometría**.

Técnicas analíticas alternativas: **espectrofotometría** con tiocianato mercuríco o **cromatografía iónica**.

Norma de Referencia: **Norma UNE – EN – 1911**

Observaciones

En el decapado las emisiones predominantes son **gaseosas**, de modo que un muestreo no isocinético resulta apropiado.

En el crisol, las emisiones de cloruros son en fase vapor mayoritariamente, pero tienen su origen en las sales cristalinas de mordiente, de modo que sería más apropiado hacer un muestreo isocinético (captación de fracción particulada y gaseosa).

PARÁMETRO: METALES (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)

Método principal

Muestreo **isocinético**. Captación de fracción particulada en filtro de fibra de cuarzo, y fracción gaseosa en solución absorbente de H₂O₂ acidulada. Determinación en laboratorio por **espectrofotometría de absorción atómica (llama/horno)**.

Técnica analítica alternativa: **ICP** (acoplamiento de plasma inducido)

Norma de Referencia: **Método EPA –29**

Observaciones

La **AA/llama** es apropiada para los seis metales; no obstante, para aquéllos que puedan emitirse en menor concentración (As, por ejemplo) la técnica por **horno** ofrece mayor sensibilidad a rangos bajos.



GRUPO INTERLAB



DOCUMENTO DE ORIENTACIÓN SECTORIAL PARA LA MEDICIÓN,
CÁLCULO Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE SUSTANCIAS EPER.
SECTOR DE GALVANIZACIÓN EN CALIENTE
DE PIEZAS Y ARTÍCULOS DIVERSOS (GALVANIZACIÓN GENERAL)

PARÁMETRO: DIOXINAS Y FURANOS (INFORMATIVO)

Método

Muestreo **isocinético de 6 – 8 horas de duración**; retención de PCDD/F particulados en filtro de fibra de cuarzo. La fracción gaseosa se adsorbe sobre resina XAD-2, con recogida de condensados en frasco colector de vidrio. Todos los soportes de muestreo son fortificados previamente con una cantidad conocida de patrones de PCDD/F marcados isotópicamente.

Cuantificación por **HRGC / HRMS**

Norma de Referencia: **Norma UNE-EN 1948**

Observaciones

El muestreo se llevaría a cabo únicamente en el foco de emisiones del crisol de galvanizado.

NOTA IMPORTANTE: para la correcta realización de todos los muestreos isocinéticos, los focos correspondientes deberán estar acondicionados según el Anexo III de la Orden de 18/10/1976.

10 ANEXO II. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MEDICIÓN (M) DE LAS EMISIONES AL AGUA.

A continuación se incluyen, a título informativo, algunas metodologías recomendadas¹⁴ y normas de referencia para el análisis y medición directa de los distintos contaminantes mencionados en esta guía.

PARÁMETRO	TÉCNICA ANALÍTICA	NORMA REFERENCIA
Cd	AA/llama	ISO 5961
	AA/horno	ISO 5961
	ICP	SM 3500
Hg	AA/Vapor frío	EN 1483
Pb	ICP	EN-ISO 11885
	AA/llama	UNE 77-056-83
	AA/horno	EPA 239.2-78
Compuestos organoestánicos	GC/MS	DIN V 38407
PAHs	HPLC/fluorescencia	SM 6440
TOC	TOC/DOC	DIN-EN 1484 / ISO 8245
Cloruros	Cromatografía iónica	EN-ISO 10304
	Potenciometría	SM 4500
Fluoruros	Cromatografía iónica	DIN-EN-ISO 10304
	Potenciometría	SM 4500

Los datos de emisiones obtenidos por cualquiera de estos métodos siempre se consignarán como dato **MEDIDO (M)**.

¹⁴ Esta relación de metodologías no es exhaustiva, ni excluyente de otros métodos equivalentes que se correspondan con normas reconocidas a nivel nacional y/o internacional.

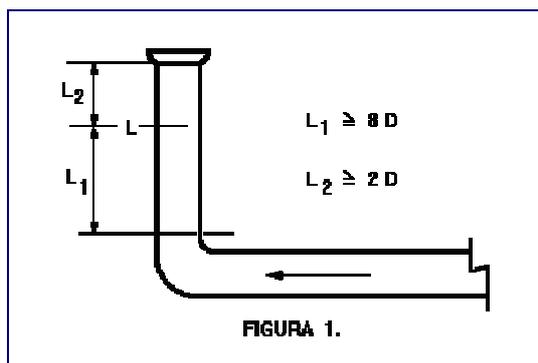
11 ANEXO III. ACONDICIONAMIENTO DE LOS FOCOS DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA. ANEXO III DE LA ORDEN DE 18/10/76.

Instalación para mediciones y toma de muestras en chimeneas.

Situación, disposición, dimensión de conexiones, accesos.

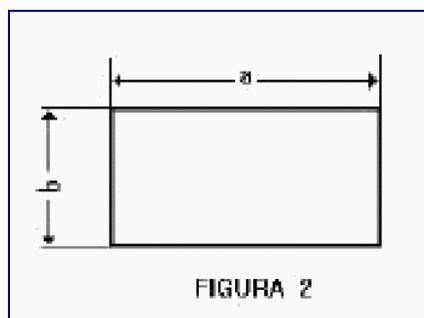
1. Situación.

Las mediciones y toma de muestras en chimenea se realizarán en un punto tal que la distancia a cualquier perturbación del flujo gaseoso (codo, conexión, cambio de sección, llama directa, etc.) sea como mínimo de ocho diámetros en el caso de que la perturbación se halle antes del punto de medida según la dirección del flujo, o de dos diámetros si se encuentra en dirección contraria (en particular de la boca de emisión), conforme se indica en la **Figura 1**.



Si la chimenea tiene sección rectangular, se determina su diámetro equivalente de acuerdo con la ecuación:

$$D_e = 2 \cdot \frac{(a \cdot b)}{a + b}$$



En el caso particular de encontrar dificultades extraordinarias para mantener las distancias L_1 y L_2 requeridas, éstas podrán disminuirse procurando conservar una relación

$$\frac{L_1}{L_2} = 4$$

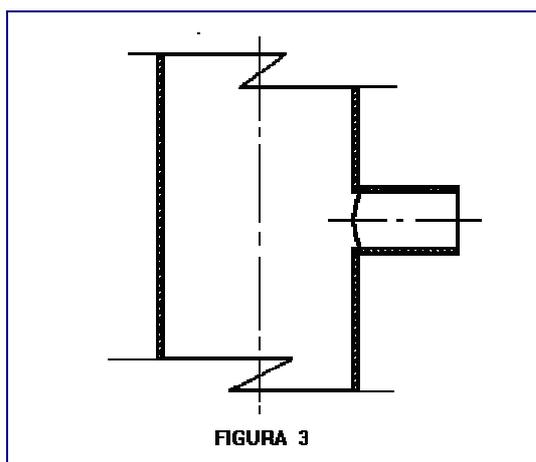
al objeto de que la desviación de las condiciones idóneas sea mínima. Debe tenerse en cuenta que la disminución de las distancias L_1 y L_2 por debajo de los valores $8D$ y $2D$, respectivamente, obliga a un mayor número de puntos de medición y muestreo en la sección de la chimenea al objeto de mantener la exactitud requerida en los resultados finales. En cualquier caso, nunca se admitirán valores de

$$L_1 < 2 \cdot D \quad \text{y} \quad L_2 < 0,5 \cdot D$$

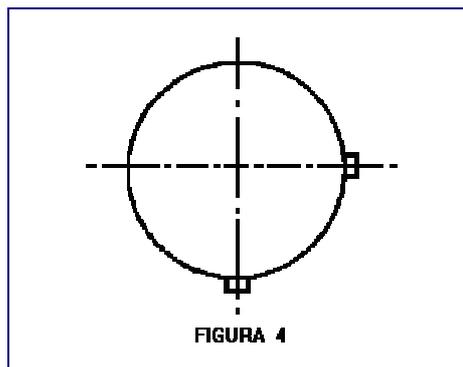
Todas las dimensiones que se refieren a las secciones de chimeneas deben entenderse como dimensiones interiores.

2. Disposición y dimensión de conexiones.

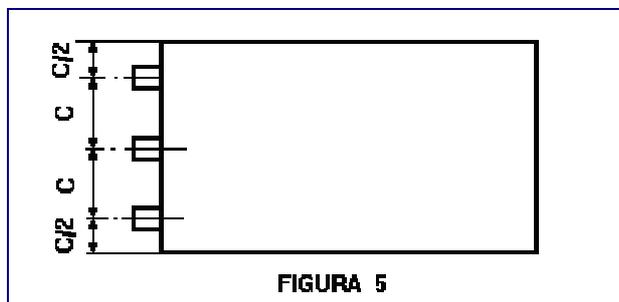
*Los orificios circulares que se practiquen en las chimeneas para facilitar la introducción de los elementos necesarios para mediciones y toma de muestras estarán dotados de un casquillo roscado de 100 milímetros de longitud, de $D_N = 100$ ó mayor que permita acoplar la tapa correspondiente. Este casquillo irá soldado a tope, como indica la **Figura 3** (para el caso de chimenea metálica), o anclado (chimenea de obra).*



En las conexiones se dispondrán las tapas metálicas, macho o hembra, correspondientes. El número de agujeros y conexiones correspondientes será de dos en las chimeneas circulares y situadas según diámetros perpendiculares (según Figura 4).



En el caso de chimeneas rectangulares este número será de tres dispuestos sobre el lateral de menores dimensiones y en los puntos medios de los segmentos que resultan de dividir la distancia lateral inferior correspondiente en tres partes iguales (según Figura 5).



En las chimeneas de diámetro interior, real o equivalente, inferior a 70 centímetros sólo se dispondrá una conexión para medición y muestreo.

3. Plataformas y muestreos.

Las conexiones para medición y toma de muestras estarán a una distancia no superior a un metro ni inferior a 60 centímetros de la plataforma u otra construcción fija similar, de fácil acceso sobre la que puedan operar fácilmente dos personas en los puntos de toma de muestras previstos, disponiéndose barandillas de seguridad.

En los casos en que resulte muy difícil la instalación de la plataforma citada en el párrafo anterior –extremo que deberá ser debidamente justificado y apreciado por la correspondiente Delegación Provincial del Ministerio de Industria-, dicha plataforma podrá sustituirse por un andamio provisional cuya instalación pueda realizarse en un tiempo inferior a tres horas y que cumpla con las condiciones que rigen para las plataformas o construcciones fijas antes indicadas.

Próximo al área de la plataforma, deberá existir una toma de corriente eléctrica para 220-380 V, así como iluminación suficiente en dicho lugar.

12 ANEXO IV. BIBLIOGRAFÍA.

Inventarios Nacionales e Internacionales de Emisiones de Sustancias Contaminantes

- ✓ U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA): “Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources”.
- ✓ U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA): “Locating and Estimating (L&E) Air Toxic Emissions Documents”.
- ✓ European Environmental Agency (EEA): “Atmospheric Emission Inventory Guidebook – CORINAIR”, 3rd Edition (October 2002 Update).
- ✓ Environment Australia (Australian Government – Department of the Environment and Heritage): National Pollutant Inventory (NPI) – Emission Estimation Technique Manual for Galvanizing.
- ✓ California Environment Protection Agency (Cal/EPA) - California Air Resources Board: Air Toxics Emissions Factors (base de datos on line).
- ✓ Environment Canada: “National Pollutant Releases Inventory” (NPRI).
- ✓ Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC) – “Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories”

Guías metodológicas sectoriales

- ✓ Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco (IHOBE): “Guías Técnicas para la Estimación, Medición y Cálculo de las Emisiones al Aire. Sector Transformación de Metales Férricos”.
- ✓ Fundación Entorno. “Guía Tecnológica para el sector de Galvanización”, para la aplicación de la Directiva 96/61/CE relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).

Documentos Normativos

- ✓ *Directiva 96/61/CE del Consejo, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).*
- ✓ *Ley 16/2002, de 1 de julio, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación.*
- ✓ *Decisión de la Comisión 2000/479/CE de 17 de julio, relativa a la realización de un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación.*
- ✓ *Borrador de Proyecto de Real Decreto, de 31 enero de 2005, por el que se aprueba el Reglamento para el Desarrollo y Ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).*

Otros documentos de referencia

- ✓ *Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry. IPTS, Sevilla, Octubre de 2000.*
- ✓ *Documento de Orientación para la realización del EPER, con arreglo al artículo 3 de la Decisión de la Comisión 2000/479/2003.*
- ✓ *“Evaluación de la Generación de Dioxinas y Furanos en el Sector de la Galvanización en Caliente en el año 2002”. B. Fabrellas, M.L. Ruiz, M. Martínez, P. Sanz, D. Larrazábal. Editorial CIEMAT, 2003. ISBN 84-7834-462-4.*
- ✓ *“Handbook of Chemistry and Physics”. David R. Lyde, 71st edition (1990-1991), CRC Press Inc.*
- ✓ *Reference Document on the General Principles of Monitoring. IPTS, Sevilla, November 2002. (disponible versión traducida al castellano)*