

Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea
para el sector de la Química inorgánica de gran volumen
de producción - sólidos y otros productos

Documento BREF



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE



COMISIÓN EUROPEA

Serie Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC)

Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea
para el sector de la Química inorgánica de gran volumen de
producción - sólidos y otros productos

Documento BREF



Comisión Europea

Madrid, 2014

Título original en inglés *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry*

Traducción al español realizada por el
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente



MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE

Edita:

© Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Distribución y venta

Paseo de la Infanta Isabel, 1
Teléfono: 91 347 55 51 - 91 347 55 41
Fax: 431 57 22

Tienda virtual: www.magrama.es
e-mail: centropublicaciones@magrama.es

Impresión: Solana e hijos, Artes Gráficas, S.A.U.

NIPO: 280-14-198-7 (papel)

NIPO: 280-14-219-6 (línea)

ISBN: 978-84-491-0024-6

Depósito Legal: M-7550-2015

Catálogo General de publicaciones de la Administración General del Estado

<http://publicacionesofoficiales.boe.es>

Datos técnicos: Formato: 17x24 cm. Caja de texto: 13,2 x 19 cm. Composición: una columna. Tipografía: Century Schoolbook a cuerpos 10 al 12. Encuadernación: Rústica, cosido hilo. Papel estucado mate de 80 grs. reciclado 100% libre de cloro. 1/1 tintas. Cubierta en cartulina gráfica de 300 grs. 100% libre de cloro, 4/0 tintas, plastificado mate.



NOTA INTRODUCTORIA

El 1 de julio de 2002 se aprobó la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, que incorpora a nuestro ordenamiento jurídico la Directiva 96/61/CE.

La ley exige un enfoque integrado de la industria en su entorno y el conocimiento por parte de todos los implicados -industria, autoridades competentes y público en general de las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs), con el fin de reflejar todos estos aspectos en la Autorización Ambiental Integrada que otorgan las CCAA.

Se establece, en el marco de la Unión Europea, un intercambio de información entre los Estados miembros y las industrias para la elección de estas MTDs que deben servir de referencia común para los Estados miembros a la hora de establecer el objetivo tecnológico de aplicación a las diferentes actividades.

A tal efecto, la Comisión Europea a través de la Oficina Europea de IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau), ha organizado una serie de grupos de trabajo técnico que, por epígrafes y actividades, proponen a la Comisión Europea los Documentos de Referencia Europeos de las Mejores Técnicas Disponibles (BREFs).

Los BREF informarán a las autoridades competentes sobre qué es técnica y económicamente viable para cada sector industrial, en orden a mejorar sus actuaciones medioambientales y, consecuentemente, lograr la mejora del medio ambiente en su conjunto.

La Comisión Europea aprobó en agosto de 2007 el documento final del Grupo de Trabajo encargado de la valoración de: *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry*". Este documento está disponible en versión española en la página web del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prter.es.es>) y en versión inglesa, en la web de la Oficina Europea de IPPC: <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>. y en la pagina: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente ha asumido la tarea, de acuerdo con los mandatos de la Directiva IPPC y de la Ley 16/2002, de llevar a cabo un correcto intercambio de información en materia de Mejores Técnicas Disponibles; este documento, en cumplimiento de las exigencias legales,

obedece a una serie de traducciones emprendidas por el Ministerio de Medio Ambiente sobre documentos BREF europeos.

Se pretende dar un paso más en la adecuación progresiva de la industria española a los principios de la Ley 16/2002, cuya aplicación efectiva debe conducir a una mejora del comportamiento ambiental de las instalaciones afectadas, que las haga plenamente respetuosas con el medio ambiente.

Resumen ejecutivo

Introducción

El BREF (documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD)) titulado “Industria química inorgánica de gran volumen de producción - sólidos y otros productos (LVIC-S)” recoge el intercambio de información efectuado con arreglo a lo dispuesto en el apartado 2 del artículo 16 de la Directiva del Consejo 96/61/CE (Directiva IPPC). El presente resumen ejecutivo describe los principales resultados y presenta un resumen de las conclusiones más relevantes sobre las MTD y el consumo y los niveles de emisión asociados. Conviene leerlo junto con el “prefacio”, donde se exponen los objetivos del presente documento, se indica cómo debe consultarse y se hace referencia a la terminología legal. Se puede leer y comprender de forma independiente pero, como se trata de un resumen, no es tan completo como el documento íntegro. Por este motivo, el resumen no pretende sustituir al documento en la toma de decisiones referentes a las MTD.

Ámbito de aplicación del documento

El BREF sobre la industria química inorgánica de gran volumen de producción - sólidos y otros productos (LVIC-S) forma parte de un conjunto compuesto también por los BREF sobre las industrias de los cloroalcalis (CAK), la química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF) y las especialidades químicas inorgánicas (CSIC).

No existe realmente una industria LVIC-S homogénea y claramente definida, por lo cual no puede establecerse una separación clara entre los cuatro grupos de la industria química inorgánica indicados arriba ni entre los cuatro BREF correspondientes.

El ámbito de aplicación del presente documento hace referencia, en principio, a las actividades industriales contempladas en el Anexo I de la Directiva IPPC (96/61/CE), Sección 4.2. “Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base”, en concreto, a las actividades indicadas en los apartados 4.2.d y 4.2.e.

El Anexo I de la Directiva IPPC no prevé valores límite para la capacidad de las instalaciones de la industria química ni tampoco define los conceptos de productos LVIC-S de “gran volumen de producción” “fundamentales” (*cornerstone*) y “representativos” (*selected illustrative*) empleados en este documento. No obstante, para la selección de los procesos tratados en este documento se adoptaron los siguientes criterios:

- Escala e importancia económica de la producción.
- Número de instalaciones y su distribución en los distintos Estados miembros.
- Impacto en el medio ambiente de un determinado sector industrial.
- Conformidad de las actividades industriales con el esquema del Anexo I de la Directiva.
- Representatividad respecto a una amplia gama de tecnologías utilizadas en la industria LVIC-S.
- Información y datos validados sobre los productos LVIC-S suficientes para describir las “técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las mejores técnicas disponibles (MTD)”, y para extraer las conclusiones sobre las MTD aplicables a la fabricación de estos productos.

En este documento se incluyen los siguientes productos LVIC-S:

I. Cinco productos dentro de los denominados “fundamentales” (véanse los capítulos del 2 al 6):

- Carbonato de sodio, incluido el bicarbonato de sodio.
- Dióxido de titanio (procedimiento del sulfato y procedimiento del cloruro).
- Negro de carbono (para caucho y especialidades).
- Sílice amorfa sintética (sílice pirogénica, sílice precipitada y gel de sílice).
- Fosfatos inorgánicos (fosfatos para detergentes, alimentos y piensos).

II. 17 Productos LVIC-S de los denominados “representativos” que se tratan de forma menos detallada en el Capítulo 7 (secciones 7.1 a 7.17):

- Fluoruro de aluminio (dos procedimientos de fabricación: a partir del fluorita y a partir de ácido fluosilícico).
- Carburo de calcio (procedimiento electrotérmico de alta temperatura a partir de cal y carbono).
- Disulfuro de carbono (procedimiento del metano basado en la reacción del azufre con el gas natural).
- Cloruro ferroso (procedimiento integrado con la fabricación de TiO_2 mediante el método del cloruro).
- Caparrosa y productos relacionados (subproductos en la fabricación del TiO_2 mediante el procedimiento del sulfato).
- Óxido de plomo (procedimientos de fabricación del minio y el litargirio a partir de plomo puro).
- Compuestos de magnesio (fabricados mediante el procedimiento húmedo para la obtención del cloruro de magnesio y el óxido de magnesio).
- Silicato de sodio (fabricación del vidrio soluble por fusión y por vía hidrotérmica).

- Carburo de silicio (procedimiento electrotérmico de alta temperatura a partir de sílice y carbono).
- Zeolitas (procedimientos de fabricación de silicatos de aluminio sintéticos, incluidas las zeolitas A e Y).
- Cloruro de calcio (procedimientos de fabricación en relación con el carbonato de sodio y la magnesia y procedimiento del HCL-CaCO₃).
- Carbonato de calcio precipitado (fabricación por reacción del hidróxido de calcio con el CO₂).
- Clorato de sodio (fabricado por电解sis de una solución acuosa de cloruro de sodio).
- Perborato de sodio (fabricado por reacción del bórax y el NaOH, así como por reacción con H₂O₂).
- Percarbonato de sodio (fabricado por cristalización y por granulación mediante pulverización).
- Sulfito de sodio y productos relacionados (familia de los productos de sodio obtenidos mediante la reacción del SO₂ con un álcali).
- Óxido de cinc (obtenido por el procedimiento directo, los cinco procedimientos indirectos y el procedimiento químico).

El esquema del presente documento consta de los siguientes puntos:

- El presente resumen ofrece información concreta sobre las principales conclusiones de los distintos capítulos del documento;
- El prefacio explica el carácter y los objetivos del documento y muestra el uso previsto;
- El apartado “Ámbito de aplicación del documento” describe el alcance de las actividades del grupo de trabajo técnico (GTT) y el esquema de este documento;
- El capítulo 1 muestra una descripción general de la industria de los productos LVIC-S, su potencial y sus características;
- Los capítulos 2, 3, 4, 5 y 6 describen los cinco productos LVIC-S “fundamentales” e incluye un capítulo sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para cada uno de estos productos “fundamentales”;
- El capítulo 7 describe los 17 grupos de procesos de los productos LVIC-S representativos, e incluye un capítulo dedicado a las MTD para cada procedimiento representativo;
- El capítulo 8 da ejemplos sobre las medidas de reducción aplicadas normalmente en la industria de los productos LVIC-S;
- El capítulo 9 ofrece una descripción de las técnicas emergentes en la industria de los productos LVIC-S;
- El capítulo 10 aporta observaciones finales relativas al documento,
- La bibliografía enumera las principales fuentes de información consultadas para la elaboración del trabajo;

- El glosario de términos y abreviaturas tiene como objeto facilitar al lector la comprensión del texto;
- Los anexos aportan información complementaria relacionada con el presente documento, en particular el Anexo 3 recoge las “buenas prácticas medioambientales” en la industria de los productos LVIC-S.

Dado que se consideró importante no perder ningún tipo de información sobre los productos LVIC-S, aunque resultara parcial o incompleta, en el documento “Información complementaria presentada durante el intercambio de información sobre la industria de los LVIC-S”, al que se puede acceder a través de la página web de la Oficina Europea para la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) <http://eippcb.jrc.es>, se incluyen datos e información de carácter parcial acerca de nueve productos LVIC-S “representativos” que podrían no haberse utilizado para extraer las conclusiones sobre las MTD. Se trata de los siguientes productos: 1. cloruro de aluminio; 2. sulfato de aluminio; 3. compuestos de cromo; 4. cloruro férrico; 5. carbonato de potasio; 6. sulfato de sodio; 7. cloruro de cinc; 8. sulfato de cinc y 9. bisulfato de sodio.

El documento de “Información complementaria...” no ha sido objeto de una revisión minuciosa, y la información incluida en el mismo no ha sido validada o aprobada por el Grupo de Trabajo ni por la Comisión Europea. Sin embargo, se espera que esta información parcial pueda utilizarse para la revisión de los cuatro BREF de la industria química inorgánica.

Capítulo 1: Información general sobre la industria de los LVIC-S

La industria química comunitaria tiene un índice de crecimiento superior en un 50 % aproximadamente al de la economía comunitaria en conjunto. Sin embargo, si se compara el crecimiento de industria química comunitaria (3,1%) por sectores, el crecimiento de los productos químicos inorgánicos básicos es el menos dinámico (0,2 %).

La participación de la Unión Europea en la producción mundial de productos químicos está en retroceso. El dinamismo de la industria química proviene no sólo de su crecimiento, sino también del rápido cambio tecnológico, que es una de las características más destacadas del sector.

La industria química abastece a todos los sectores de la economía y la industria química comunitaria es, al mismo tiempo, su propio proveedor y principal cliente. Esto se debe a las cadenas de producción que se caracterizan por la existencia de muchas etapas intermedias en la transformación de productos químicos. La fabricación de compuestos químicos de gran volumen de producción no sólo está

sujeta a la economía de escala, sino que también es mucho más eficiente en los complejos industriales altamente integrados que en las instalaciones aisladas.

La industria de los productos LVIC-S es uno de los principales pilares de toda la industria química comunitaria. Sin este sector, un tanto maduro y caracterizado por un crecimiento de la producción relativamente lento, sería imposible satisfacer las necesidades básicas de la economía en su conjunto.

La siguiente tabla muestra la capacidad de producción de la industria europea de los productos LVIC-S “fundamentales”:

Producto LVIC-S	Capacidad en la UE	Porcentaje de la producción mundial	Número de instalaciones	Rango de capacidad de las instalaciones
Carbonato de sodio	7700 kt/año	18 %	14	160 – 1020 kt/año
Dióxido de titanio	1500 kt/año	37 %	20	30 – 130 kt/año
Negro de carbono	1700 kt/año	21 %	22	10 – 120 kt/año
Sílice amorfa sintética	620 kt/año	30 %	18	12 – 100 kt/año
Fosfatos inorgánicos	3000 kt/año (*)	48 %	26 (**) (***)	30 – 165 kt/año (****)

(*) Datos aproximados (**) Instalaciones para la fabricación de fosfatos destinados a detergentes, alimentos y piensos (****) Fosfatos para detergentes

De un total de 100 instalaciones de productos LVIC-S “fundamentales”, 21 se encuentran en Alemania, 10 en el Reino Unido, nueve en Francia, siete en España, seis en los Países Bajos y cinco en Bélgica, Italia y Polonia, respectivamente. Austria, la República Checa, Finlandia, Hungría, Noruega, Portugal, Eslovenia y Suecia disponen de menos de cinco instalaciones de productos “fundamentales”. Dinamarca, Grecia, Irlanda, Luxemburgo, Eslovaquia, Lituania, Letonia y Estonia no están representados dentro de las instalaciones de productos LVIC-S “fundamentales”.

Además, existen más de 300 instalaciones en la Europa de los 25 destinadas a la fabricación de los productos LVIC-S “representativos”. No obstante, se asume que hay unas 400 instalaciones con capacidades muy diferentes y con numerosos procesos de producción que están relacionadas con la industria de los productos LVIC-S en la UE.

Capítulo 2: Carbonato de sodio

El carbonato de sodio es una materia prima fundamental para las industrias del vidrio, los detergentes y la industria química en general y, como tal, tiene una importancia estratégica en la fabricación europea y mundial.

Dado que Europa no dispone de yacimientos de trona, el carbonato de sodio en la Unión Europea se fabrica casi exclusivamente mediante el procedimiento Solvay, utilizando la salmuera y la caliza con la calidad requerida y disponible a nivel local. El método Solvay se desarrolló en el siglo XIX y las primeras plantas de carbonato de sodio en Europa datan de esa época. Todas las instalaciones se han modernizado varias veces para incorporar mejoras tecnológicas y también se ha aumentado su capacidad para hacer frente a la demanda del mercado.

La capacidad europea de producción de carbonato de sodio asciende a más de 15 millones de toneladas al año. La mitad de esta capacidad corresponde a la Europa de los 25. En varias instalaciones, las fábricas de carbonato de sodio van asociadas a instalaciones para la fabricación de bicarbonato de sodio refinado.

La calidad de las materias primas elegidas y la ubicación geográfica de los centros de producción influyen directamente en la composición, el volumen y el tratamiento de los efluentes. Los principales efectos del proceso Solvay en el medio ambiente son las emisiones de CO₂ a la atmósfera y los vertidos acuosos relacionados con las aguas residuales procedentes de la etapa de “destilación” del proceso.

En algunas instalaciones, si no se gestiona correctamente la evacuación de los efluentes de la destilación, esto puede constituir un problema ecológico importante debido a la duración de las operaciones de producción de carbonato de sodio y al volumen y composición de los lodos de la destilación (cloruros inorgánicos, carbonatos, sulfatos, álcalis, amoniaco y sólidos en suspensión, incluidos los metales pesados derivados de las materias primas).

Los lodos de la destilación se vierten directamente al medio acuático para su completa dispersión (principalmente en el caso de las fábricas de carbonato de sodio situadas en la costa) o bien, tras la separación de líquidos y sólidos (generalmente en el caso de las fábricas de carbonato de sodio en el interior), el efluente limpio se evaca a las aguas.

A la hora de determinar las MTD para la fabricación del carbonato de sodio mediante el proceso Solvay, se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones medioambientales clave para cada sector:

- La limitada eficiencia de los materiales del proceso Solvay debido a las limitaciones irresolubles del equilibrio químico, lo cual hace que la producción de carbonato de sodio tenga un impacto directo en el medio ambiente;
- La influencia de la calidad de las materias primas, en concreto, la calidad de la caliza empleada (incluyendo el contenido de metales pesados), en el impacto total de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente;
- El volumen relativamente elevado de aguas residuales que se vierten al medio acuático;
- La carga de sólidos en suspensión en las aguas residuales, incluidos los metales pesados procedentes de las materias primas, así como las limitadas posibilidades de separar estos sólidos de las aguas residuales en todas las instalaciones que producen carbonato de sodio. La mejor opción de gestión depende de las condiciones locales, sin embargo, en varias instalaciones se lleva a cabo una dispersión completa sin ninguna separación de los sólidos en suspensión.

Tomando como base el proceso Solvay, se han obtenido 13 conclusiones sobre las MTD para las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25. A continuación se presentan algunos ejemplos de conclusiones sobre las MTD que muestran cuáles son los impulsores de la mejora medioambiental en el sector industrial del carbonato de sodio (todas las cifras sobre las MTD se refieren a promedios anuales).

MTD 2

El consumo total de caliza a la entrada de la instalación debe situarse en el intervalo 1,1-1,5 toneladas por tonelada de carbonato de sodio, aunque un consumo de hasta 1,8 toneladas de caliza por tonelada de carbonato de sodio producido puede estar justificado en las instalaciones en las que no se dispone de caliza de buena calidad (es decir, caliza con bajo contenido en carbonato, propiedades de combustión pobres y friabilidad de la piedra).

MTD 3

La selección de caliza con la calidad adecuada debe incluir:

- Alto contenido de CaCO₃, preferiblemente dentro de un intervalo entre el 95 % y el 99 % (bajo contenido de MgCO₃, SiO₂, SO₃, y Al₂O₃+Fe₂O₃)
- Características físicas de la caliza adecuadas para el procesado (tamaño de las partículas, dureza, porosidad, propiedades de combustión)
- Contenido limitado de metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) en la caliza adquirida o en la caliza extraída de yacimientos propios.

Si se utilizan yacimientos de caliza de calidad inferior, con un contenido de 85 % a 95 % de CaCO₃, y donde es imposible disponer fácilmente de caliza de mejor

calidad, no se puede conseguir un contenido bajo de MgCO₃, SiO₂, SO₃ y Al₂O₃+Fe₂O₃.

MTD 5

Explotación optimizada de la planta de carbonato de sodio, para mantener las emisiones de CO₂ del proceso dentro del intervalo 0,2-0,4 toneladas de CO₂ al 100 % por tonelada de carbonato de sodio producido (la producción integrada de carbonato de sodio con bicarbonato de sodio refinado en la instalación puede dar lugar a niveles de emisión mucho más bajos).

MTD 8

La cantidad de aguas residuales vertidas de la unidad de destilación, a un curso de agua local, debe situarse en el intervalo 8,5-10,7 m³ por tonelada de carbonato de sodio producida.

MTD 10

En lo que respecta al impacto de las aguas residuales, que contienen sólidos en suspensión y metales pesados asociados, generadas por la producción de carbonato de sodio y vertidas al medio acuático:

- A. Cuando el vertido final se efectúa al medio marino (al mar o al estuario de un río bajo influencia de las mareas, dependiendo de las consideraciones locales), se debe garantizar la dispersión de los sólidos evitando la acumulación localizada de depósitos sólidos y, en cualquier caso, minimizar el vertido de metales pesados mediante la selección de las materias primas.
- B. Cuando el vertido final se haga a una masa de agua dulce hay que:

Minimizar las emisiones de metales pesados mediante la aplicación de, al menos, una de las siguientes técnicas:

- selección de las materias primas adecuadas
- extracción de los sólidos gruesos de las aguas residuales
- deposición/dispersión: estanques de decantación
- deposición/dispersión: inyección profunda.

Minimizar la emisión de sólidos en suspensión mediante la aplicación de, al menos, una de las siguientes técnicas, dependiendo de las características de la masa de agua receptora:

- selección de las materias primas adecuadas
- extracción de los sólidos gruesos de las aguas residuales
- deposición/dispersión: estanques de decantación
- deposición/dispersión: inyección profunda.

Capítulo 3: Dióxido de titanio

El capítulo 3 sobre el dióxido de titanio trata de dos procedimientos totalmente diferentes para la fabricación de pigmentos de TiO₂, es decir:

- el procedimiento del cloruro (proceso continuo con inventario del cloro) y
- el procedimiento del sulfato (proceso discontinuo con empleo del ácido sulfúrico agotado).

Por tanto, el capítulo 3 trata de forma detallada los siguientes aspectos:

- Sección 3.1: Información general sobre la industria del dióxido de titanio
- Sección 3.2: Dióxido de titanio. Procedimiento del cloruro
- Sección 3.3: Dióxido de titanio. Procedimiento del sulfato
- Sección 3.4: Comparativa de los procedimientos del cloruro y del sulfato
- Sección 3.5: Mejores técnicas disponibles para la fabricación del dióxido de titanio.

La industria del dióxido de titanio se ha desarrollado de una manera dinámica durante las últimas décadas. Se trata de una industria a escala mundial con una producción comunitaria de dióxido de titanio de unos 1,5 millones de toneladas al año. Cerca del 30 % de la cantidad producida se fabrica mediante el procedimiento del cloruro y el resto se produce mediante el procedimiento del sulfato.

Durante los últimos 20 años la industria europea del TiO₂ ha invertido 1.400 millones de euros en mejorar el medio ambiente. Estas inversiones comenzaron en los años setenta y recibieron un gran impulso a raíz de las directivas de armonización sobre la producción del TiO₂ (Directivas 78/176/CEE, 82/883/CEE y 92/112/CEE) en las cuales se establecían las normas mínimas para la protección del medio ambiente que la industria del TiO₂ debía cumplir. La mayor parte de estas inversiones se realizaron en el procedimiento del sulfato y, actualmente, la industria comunitaria del TiO₂ considera que, desde el punto de vista medioambiental, apenas existe diferencia entre los procedimientos modernos del sulfato y del cloruro.

No obstante, tras analizar las 12 “técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD” para el procedimiento del cloruro y las 13 “técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD” para el procedimiento del sulfato, se llega a la conclusión en este documento de que es más probable que las nuevas instalaciones de fabricación de TiO₂ en la Unión Europea adopten el procedimiento del cloruro, dado que cuenta con una mayor eficiencia energética.

Si se mantiene a un nivel bajo de la cantidad de cloro utilizada y se adoptan medidas para reducir los riesgos medioambientales asociados con el empleo del

cloro y del tetracloruro de titanio (Directiva SEVESO II: Directiva 96/82/CE del Consejo, relativa al control de riesgos inherentes a los accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas), es preferible el procedimiento del cloruro, desde el punto de vista del impacto medioambiental en la UE. Sin embargo, dada la disponibilidad de la materia prima del TiO₂ y los resultados del análisis del ciclo de vida, ninguno de estos dos procedimientos se clasifica como MTD y las conclusiones para ambos procedimientos formuladas se presentan de forma paralela en este documento.

A la hora de determinar las MTD para la fabricación del dióxido de titanio, se han señalado las siguientes cuestiones medioambientales clave para el sector:

- El impacto medioambiental fuera de la Unión Europea debido al refinamiento del mineral de titanio antes de la producción del dióxido de titanio.
- Las precauciones con respecto a la cantidad de cloro utilizada en el procedimiento del cloruro.
- Las medidas adoptadas para utilizar el ácido sulfúrico agotado procedente de la hidrólisis en el procedimiento del sulfato.
- La considerable cantidad de energía utilizada en los dos procedimientos, especialmente, en el procedimiento del sulfato.

En la fabricación del dióxido de titanio se emplean distintas materias primas con un contenido de TiO₂, que varía del 44% al 96%. En el procedimiento del cloruro se utilizan minerales de TiO₂ o materias primas de TiO₂ sintético, mientras que en el procedimiento del sulfato puede elegirse entre la escoria de titanio y la ilmenita, que pueden utilizarse por separado o combinadas. Por tanto, la conclusión más importante con respecto a las MTD para la industria del TiO₂, tanto en lo que se refiere al procedimiento del cloruro como al del sulfato, es la importancia de una selección de materias primas con una buena relación calidad-precio, basada, por ejemplo, en la evaluación del ciclo de vida, con un nivel lo más bajo posible de impurezas perjudiciales, de tal manera que se reduzca el consumo de materias primas, el consumo de energía y la generación de residuos para conseguir que la planta de TiO₂ tenga la menor incidencia posible en el medio ambiente.

La aplicación de esta MTD fundamental está relacionada con el impacto medioambiental producido en las etapas anteriores a la fabricación de TiO₂ (extracción y refinamiento del mineral). Por tanto debe aplicarse un enfoque integral y unas buenas prácticas industriales a la hora de seleccionar la materia prima utilizada con el fin de lograr un nivel considerable de protección medioambiental en conjunto.

Las cifras sobre consumo y emisiones hacen referencia a una tonelada de pigmento de TiO₂ pero, dado que el contenido de TiO₂ en los pigmentos producidos

varía y no se dispone de datos por tonelada de TiO₂ 100 % puro, es difícil obtener unas conclusiones cuantitativas respecto a las MTD para la fabricación del dióxido de titanio. No obstante, tal y como se indica a continuación se han extraído dos conclusiones cuantitativas con relación a las MTD sobre el consumo de energía en ambos procesos.

Procedimiento del cloruro, MTD 13

Mejora en la eficiencia energética total del procedimiento del cloruro de manera que se sitúe en el intervalo 17-25 GJ/t de pigmento de TiO₂ (para las instalaciones que trabajan a plena capacidad), teniendo en cuenta que la mayor parte del consumo de energía (entre 10 y 15 GJ/t de pigmento de TiO₂) corresponde a la etapa de acabado y que la cantidad de energía consumida depende mucho de las características del producto final. Si el cliente demanda un tamaño más fino de las partículas del pigmento producido, hay que contar con un aumento de la energía consumida en el tratamiento húmedo y en el acabado.

Procedimiento del sulfato, MTD 17

Mejora en la eficiencia energética total en el procedimiento del sulfato (para instalaciones que trabajan a plena capacidad) situándola en el intervalo 23-41 GJ/t de pigmento de TiO₂, y a partir de ahí:

- 1) 23–29 GJ/t de pigmento de TiO₂ en el método de la neutralización del ácido sulfúrico y
- 2) 33–41 GJ/t de pigmento de TiO₂ en el método de la reconcentración del ácido sulfúrico.

Dadas las distintas combinaciones de los sistemas empleados en la industria comunitaria del TiO₂, para la neutralización y/o la reconcentración del ácido, los valores extremos indicados en los puntos 1) y 2) sólo deben entenderse como niveles indicativos para el cálculo de la eficiencia energética total de la instalación de TiO₂ en cuestión.

Cabe tener en cuenta también que la etapa del acabado consume una gran parte de la energía total (entre 10 y 15 GJ/t de pigmento de TiO₂) y que el consumo de energía depende en gran medida de las características del producto final. Si el cliente demanda un tamaño más fino de las partículas del pigmento producido, se ha de prever un aumento en el consumo de energía en el acabado del producto. Un aumento de la cantidad de sulfato eliminada de los efluentes líquidos también comporta un mayor consumo de energía.

Finalmente, conviene tener en cuenta también que, para ambos procedimientos, se han definido en este documento valores límite de emisión a las aguas y a la atmósfera correspondientes a las MTD, especialmente para las emisiones de metales pesados a las aguas.

Capítulo 4: Negro de carbono

Cerca del 65 % del consumo mundial de negro de carbono tiene lugar en la fabricación de neumáticos y productos relacionados con los neumáticos para automóviles y otros vehículos. Aproximadamente el 30 % se dedica a la fabricación de otros productos de caucho y el resto a la producción de plásticos, tinta de impresión, pinturas, papel y otros.

Actualmente, la capacidad instalada en todo el mundo asciende a aproximadamente 8 millones de toneladas al año y la demanda mundial de negro de carbono es de unos 6 millones de toneladas al año. Esta cantidad se produce en más de 150 fábricas de negro de carbono localizadas en 35 países. Del total mundial, 1,7 millones de toneladas al año corresponden a 22 instalaciones situadas en 12 Estados miembros de la Europa de los 25.

Las mezclas de hidrocarburos gaseosos o líquidos son las materias primas preferidas para la producción industrial de negro de carbono. Como los hidrocarburos alifáticos dan un rendimiento inferior a los aromáticos, se utilizan sobre todo estos últimos.

El contenido de azufre en el negro de carbono utilizado como materia prima es esencial para evaluar el impacto medioambiental de las fábricas de negro de carbono en Europa.

El procedimiento más importante hoy en día es el del negro de horno. Representa más del 95 % de la producción mundial del negro de carbono. Casi todos los tipos de negros de humo para caucho y una gran parte de los negros de humo para pigmentos se fabrican mediante este método. Se trata de un proceso continuo cuyas ventajas son su gran flexibilidad y su mejor rentabilidad en comparación con otros procedimientos. La capacidad de producción habitual de un reactor moderno de negro de horno es de aproximadamente 2.000 kg/h.

A la hora de establecer las conclusiones sobre las MTD para la industria del negro de carbono, se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones medioambientales clave:

- La dependencia de la industria europea del negro de carbono respecto a la disponibilidad de productos primarios petroquímicos y carboquímicos con una proporción elevada de carbono respecto al hidrógeno y un elevado contenido de componentes aromáticos. Estos productos presentan los máximos rendimientos y provocan un menor impacto medioambiental.
- El contenido de azufre en la materia prima utilizada en la fabricación de negro de carbono y su influencia en las emisiones de SO_x a la atmósfera.

- El procedimiento moderno del horno utilizado en la industria europea del negro de carbono permite una capacidad de producción elevada. Las características ambientales más habituales de este proceso son la alta intensidad energética y las emisiones de NO_x, SO_x y polvo a la atmósfera.
- Las medidas integradas en el proceso, incluidas la reducción primaria de NO_x y SO_x, y la combustión de gases de cola con recuperación de energía, seguidas de posibles medidas de final de proceso destinadas a reducir las emisiones de NO_x y SO_x y polvo a la atmósfera, con el fin de reducir el impacto medioambiental de la producción de negro de carbono de la Europa de los 25.

Se han extraído varias conclusiones con respecto a las MTD para las instalaciones de producción de negro de carbono en la Europa de los 25. Todas estas conclusiones se basan en el procedimiento del horno. Entre ellas se incluyen el uso de materias primas con bajo contenido de azufre, la cantidad de negro de carbono en el gas de cola filtrado, la quema en antorcha, las emisiones de NO_x y las emisiones de polvo.

De todas ellas, la más representativa es la secuencia de actuaciones que constituye la conclusión respecto a la MTD relativa al contenido de azufre de la materia prima del negro de carbono. La conclusión final a la que se llega es la siguiente:

MTD 1

Utilización de materia prima con bajo contenido de azufre: la utilización de materia prima con un contenido de azufre situado entre el 0,5 y el 1,5 % como promedio anual. El nivel de emisión correspondiente asociado a la MTD es de 10–50 kg SO_x (expresados en SO₂) por tonelada producida de negro de carbono para caucho, como promedio anual. Estos niveles se consiguen suponiendo que la materia prima secundaria sea el gas natural. También pueden utilizarse otros hidrocarburos líquidos o gaseosos.

En la producción de negro de carbono para usos especializados (negros para pigmentos de superficie específica elevada) se prevén niveles de emisión superiores.

Capítulo 5: Sílice amorfa sintética

La sílice amorfa sintética se fabrica mediante el procedimiento térmico (hidrólisis a alta temperatura de clorosilanos: sílice pirogénica), o bien mediante un proceso húmedo (precipitación de una solución de vidrio soluble con ácidos: sílice precipitada y gel de sílice) y se emplea para numerosas aplicaciones (resinas sintéticas, plásticos, caucho, cosméticos y productos alimentarios así como medicamentos, materiales de relleno o antiaglomerantes).

Al obtener las conclusiones sobre las MTD para la industria de la sílice amorfa sintética, se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones medioambientales clave:

- En la fabricación de la sílice amorfa sintética pirogénica, la cuestión medioambiental clave es reducir las emisiones de cloro aplicando medidas integradas en los procesos (inyección de hidrógeno, inyección de metano e hidrógeno, incineración), seguida de la extracción del cloruro de hidrógeno del gas emitido y, finalmente, utilizando la técnica de final de proceso consistente en el lavado del cloro residual del gas emitido y el tratamiento del flujo de hipoclorito de sodio resultante, bien con peróxido de hidrógeno o bien mediante conversión catalítica para obtener cloruro de sodio.
- En la fabricación de sílice amorfa sintética precipitada y de gel de sílice, la cuestión medioambiental más importante es la adecuada selección e integración de la separación de líquidos y sólidos, y las técnicas de secado de la sílice a fin de ahorrar energía y reducir las consiguientes emisiones de CO₂, SO_x y NO_x a la atmósfera.

Capítulo 6 – Fosfatos inorgánicos

Este documento trata de la producción de tres grupos de fosfatos inorgánicos:

- Fosfatos para detergentes, en particular el tripolifosfato de sodio (STPP).
- Fosfatos para alimentos (alimentos para el consumo humano o componentes farmacéuticos), en particular el tripolifosfato de sodio (STPP).
- Fosfatos para piensos (complementos para piensos), especialmente el fosfato dicálcico (DCP).

Al obtener las conclusiones sobre las MTD para la industria de los fosfatos inorgánicos, se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones medioambientales clave:

- Los fosfatos inorgánicos se obtienen de roca de fosfato. El impacto medioambiental varía dependiendo de la calidad de la roca y del tratamiento previo (purificación) del ácido fosfórico intermedio. También varían de forma considerable los efectos cruzados entre los distintos medios. Es difícil efectuar comparaciones detalladas ya que los datos sobre la purificación del ácido fosfórico húmedo, no destinado a la fabricación de abonos, son muy limitados (etapa del proceso que se encuentra fuera del ámbito de aplicación de este documento).
- Para el tripolifosfato de sodio (STPP) destinado a los detergentes, basado en el procedimiento del ácido fosfórico “verde”, se pueden identificar dos cuestiones medioambientales relacionadas con el proceso: en la etapa húmeda del

procedimiento las acumulaciones de yeso y otras impurezas procedentes de las materias primas utilizadas, y en la etapa seca del procedimiento las emisiones de flúor, las gotas de P₂O₅ y el polvo de STPP producidos.

- Para el STPP destinado a la fabricación de detergentes y alimentos, basado en el ácido fosfórico húmedo purificado no destinado a abonos, la principal incidencia en el medio ambiente se produce en la etapa anterior: la etapa húmeda de la purificación del ácido. En la etapa seca del procedimiento de producción del STPP, los principales problemas son de nuevo las emisiones de flúor, las gotas de P₂O₅ y el polvo.
- Para el fosfato dicálcico (DCP) destinado a piensos, en el procedimiento del ácido fosfórico, basado en el ácido fosfórico húmedo purificado no destinado a abonos, la principal incidencia en el medio ambiente se produce en la etapa anterior: la etapa húmeda de la purificación del ácido. En la etapa seca del procedimiento de producción de DCP, las cuestiones clave son las emisiones de polvo a la atmósfera y de fósforo a las aguas. En cambio, en el método del ácido clorhídrico, las principales cuestiones son las emisiones de polvo y HCl a la atmósfera, de fósforo a las aguas y de residuos sólidos al suelo.

Capítulo 7: Productos LVIC-S “representativos”

El capítulo 7 contempla un total de 17 productos LVIC-S “representativos”, tratados en este documento de forma menos detallada que los productos LVIC-S “fundamentales”.

Dadas las limitaciones en el texto del resumen y el tamaño del capítulo 7, es imposible comentar, ni siquiera brevemente, todos los procedimientos aplicados en la fabricación de productos LVIC-S “representativos”, ni tampoco el análisis de las “Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD”, ni las conclusiones detalladas sobre las MTD expuestas en ese capítulo.

Sin embargo, conviene señalar que, al establecer las conclusiones sobre las MTD para la fabricación de productos “representativos” se determinaron un total de 126 mejores técnicas disponibles.

Se ha intentado encontrar aspectos comunes en las propuestas de MTD relativas a estos 17 productos LVIC-S pero, a excepción de algunas semejanzas en cuanto a técnicas correctivas para la recogida de polvo, no se llegó a otras conclusiones comunes sobre las MTD en este grupo.

Capítulo 8: Medidas comunes de reducción en la industria de los productos LVIC-S

Siguiendo las indicaciones del Anexo IV de la Directiva IPPC que deben tenerse en cuenta al definir las MTD, el capítulo 8 proporciona información sobre las fuentes de emisión a la atmósfera y las técnicas disponibles de reducción de emisiones a la atmósfera, así como sobre las emisiones al agua y las emisiones de residuos sólidos en la industria de los productos LVIC-S. A continuación, se da una descripción de los instrumentos de gestión ambiental y, finalmente, se presentan las conclusiones sobre la mejor técnica disponible para la gestión ambiental. El capítulo 8 está estrechamente relacionado con el Anexo 3 (“Buenas prácticas medioambientales (BPM) para la aplicación de la tecnología, el diseño de instalaciones, el mantenimiento, la explotación, la protección del medio ambiente y el cierre de instalaciones en la industria de los productos LVIC-S”).

Capítulo 9: Nuevas técnicas emergentes en la industria de los productos LVIC-S

El análisis de las técnicas actualmente disponibles en la industria de los LVIC-S muestra que se cuenta con poca información sobre las nuevas técnicas que van surgiendo. Las innovaciones y las técnicas emergentes definidas en este documento se refieren a la fabricación de carbonato de sodio, dióxido de titanio, negro de carbono y carburo de silicio.

Capítulo 10: Observaciones finales

El capítulo de observaciones finales contiene información complementaria acerca de la reunión inicial sobre los productos LVIC-S, los hitos en la elaboración del documento y el grado de consenso alcanzado respecto a las propuestas de MTD para los procesos de los capítulos del 2 al 7, así como respecto a las propuestas de MTD generales para la industria de los productos LVIC-S. A continuación, se ofrecen unas recomendaciones para ulterior investigación y recogida de información sobre los productos LVIC-S y, finalmente, unas recomendaciones para la actualización del documento.

Mediante sus programas de investigación y desarrollo tecnológico (IDT), la Unión Europea lanza y apoya una serie de proyectos sobre tecnologías limpias y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían aportar una contribución útil a futuras revisiones de los BREF. Por lo tanto, se ruega a los lectores que informen a la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) de todos los resultados de las investigaciones pertinentes al ámbito del presente documento (véase también el prefacio del documento).

Prefacio

1. Carácter del documento

Salvo que se indique lo contrario, todas las referencias a la “Directiva” en el presente documento harán referencia a la Directiva 96/61/CE del Consejo, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Al igual que la Directiva se aplica sin perjuicio de las disposiciones comunitarias en materia de salud y seguridad en el lugar de trabajo, se hará lo mismo en este documento.

Este documento forma parte de una serie de documentos que presentan los resultados de un intercambio de información entre los Estados miembros de la Unión Europea y las industrias involucradas en las mejores técnicas disponibles (MTD), la supervisión asociada y el desarrollo al respecto. Ha sido publicado por la Comisión Europea en virtud del apartado 2 del artículo 16 de la Directiva y, por consiguiente, se debe tener en consideración de conformidad con el Anexo IV de la Directiva a la hora de determinar las “mejores técnicas disponibles”.

2. Obligaciones legales relevantes de la Directiva IPPC y la definición de las MTD

Con el fin de que el lector pueda comprender el contexto legal en el que se ha redactado el presente documento, en el prefacio se describen algunas de las disposiciones más importantes de la Directiva IPPC, incluyendo la definición del término “mejores técnicas disponibles” (MTD). Esta descripción está inevitablemente incompleta y se facilita únicamente a título informativo. Carece de validez legal y no altera o menoscaba en modo alguno las disposiciones reales de la Directiva.

El objeto de la Directiva es la prevención y el control integrados de la contaminación derivada de las actividades que se enumeran en el Anexo I y que permiten un mayor nivel de protección global del medio ambiente. Aunque el ámbito legal de la Directiva hace referencia a la protección medioambiental, en su aplicación también deben tenerse en cuenta otros objetivos comunitarios tales como la competitividad de la industria dentro de la Comunidad que contribuye de este modo a un desarrollo sostenible.

En concreto, en esta Directiva se establece un sistema de permisos para determinadas categorías de instalaciones industriales que obligan a que, tanto las empresas como las autoridades reguladoras, adopten una visión global e integrada del potencial de contaminación y consumo potencial de la instalación. El

objetivo general de este enfoque integrado debe ser mejorar la gestión y el control de los procesos industriales a fin de garantizar un nivel elevado de protección medioambiental. El aspecto clave de este enfoque es el principio general señalado en el artículo 3 en el que las empresas deberían adoptar todas las medidas adecuadas para prevenir la contaminación, en concreto, aplicando las mejores técnicas disponibles que les permitan mejorar su comportamiento con respecto al medio ambiente.

El término “mejores técnicas disponibles” se define, en el apartado 11 del artículo 2 de la Directiva, como “la etapa más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando ello no sea practicable, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente”. El apartado 11 del artículo 2 explica con más detalle esta definición.

Con el término “técnicas” se incluyen tanto la tecnología empleada como la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada y paralizada.

Las técnicas “disponibles” son aquellas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económica y técnicamente viables, tomando en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en el Estado miembro correspondiente como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables.

Por “mejores” se entienden las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto.

Además, el Anexo IV de la Directiva contiene una lista de “Aspectos que deben tenerse en cuenta con carácter general o en un supuesto particular cuando se determinen las mejores técnicas disponibles teniendo en cuenta los costes y ventajas que pueden derivarse de una acción y los principios de precaución y prevención”. Estas consideraciones incluyen la información publicada por la Comisión en virtud del apartado 2 del artículo 16.

Es necesario que las autoridades competentes, responsables de la concesión de permisos, tengan en consideración los principios generales establecidos en el artículo 3 a la hora de determinar las condiciones de dicho permiso. Estas condiciones deben incluir los valores límite de emisión, que, dado el caso, se complementarán y sustituirán por parámetros o medidas técnicas equivalentes. Con arreglo al apartado 4 del artículo 9 de la Directiva, los valores límite de emisión,

los parámetros y las medidas técnicas equivalentes se basarán, sin perjuicio del cumplimiento de las normativas de calidad medioambiental, en las mejores técnicas disponibles, sin prescribir la utilización de una técnica o tecnología específica y tomando en consideración las características técnicas de la instalación de que se trate, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. En todos los casos, las condiciones del permiso establecerán disposiciones relativas a la reducción de la contaminación a larga distancia o transfronteriza y garantizarán un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto.

De conformidad con el artículo 11 de la Directiva, los Estados miembros tienen la obligación de garantizar que las autoridades competentes cumplan o sean informadas sobre la evolución de las mejores técnicas disponibles.

3. Objetivo del presente documento

El apartado 2 del artículo 16 de la Directiva exige que la Comisión organice “un intercambio de información entre los Estados miembros y las industrias correspondientes acerca de las mejores técnicas disponibles, las prescripciones de control relacionadas y su evolución”. La Comisión publicará cada tres años los resultados de los intercambios de información.

En el considerando 25 de la Directiva se señala la finalidad del intercambio de información que estipula que “los avances y el intercambio de información en la Comunidad sobre las mejores técnicas disponibles contribuirán a reducir los desequilibrios tecnológicos a nivel de la Comunidad, ayudarán a la divulgación mundial de los valores límite establecidos y de las técnicas empleadas en la Comunidad y, asimismo, ayudarán a los Estados miembros para la aplicación eficaz de la presente Directiva”.

La Comisión (DG de Medio Ambiente) ha creado un foro de intercambio de información (IEF) para contribuir al cumplimiento de las disposiciones del apartado 2 del artículo 16 y, en este marco, se han creado varios grupos de trabajo técnico. Tanto en el foro como en los grupos de trabajo participan representantes de los Estados miembros y del sector, de acuerdo con lo establecido en el apartado 2 del artículo 16.

El propósito de esta serie de documentos es reflejar con precisión el intercambio de información que se ha producido, de conformidad con las disposiciones del apartado 2 del artículo 16, y facilitar información de referencia que las autoridades competentes deberán tomar en consideración a la hora de determinar las condiciones de la concesión de permisos. Dado que estos documentos facilitan información relativa a las mejores técnicas disponibles, deberían considerarse herramientas valiosas para impulsar los resultados medioambientales.

4. Fuentes de información

Este documento es un resumen de la información obtenida de diversas fuentes que incluye, en concreto, los conocimientos técnicos de los grupos creados para ayudar a la Comisión en su trabajo y que ha sido verificada por los servicios de la Comisión. Se agradecen todas las contribuciones.

5. Cómo entender y utilizar este documento

La información facilitada en este documento tiene por objeto servir de punto de partida para establecer las MTD en casos concretos. A la hora de determinar las MTD y establecer las condiciones de permiso basadas en las MTD, se deberá tener siempre en cuenta el propósito general de lograr el mayor grado posible de protección del medio ambiente.

El resto del Prefacio describe el tipo de información facilitada en cada sección del documento.

Tal y como se señala en el apartado Ámbito de aplicación, este documento está estructurado de una forma distinta a un BREF normal. Después del capítulo 1, que presenta información general sobre el sector industrial en cuestión y sobre los procesos industriales empleados dentro del sector, se incluyen 5 capítulos de los productos LVIC-S “fundamentales”: capítulo 2 – Carbonato de sodio; capítulo 3 – Dióxido de titanio (que abarca dos procedimientos de dióxido de titanio distintos: cloruro y sulfato); capítulo 4 - Negro de carbono; capítulo 5 - Sílice amorfa sintética y Capítulo 6 – Fosfatos para detergentes, alimentos y piensos. El capítulo 7 contiene información de 17 productos LVIC-S de los denominados “representativos”. Desde el capítulo 2 hasta el 7, las secciones BREF normales se estructuran tal y como se indica a continuación.

- Las Secciones 1 y 2 de cada capítulo facilitan información general sobre el sector industrial en cuestión y sobre los procesos industriales empleados dentro del sector.
- La Sección 3 ofrece datos e información relativos al consumo actual y a los niveles de emisión que reflejan la situación en las instalaciones ya existentes en el momento de su elaboración.
- La Sección 4 de cada capítulo describe de forma detallada la reducción de las emisiones y otras técnicas que se consideran relevantes para determinar las MTD y las condiciones de permiso basadas en las MTD. Esta información incluye el consumo y los niveles de emisión que pueden alcanzarse empleando la técnica, algunos conceptos sobre los costes y los efectos cruzados asociados con la técnica, y el alcance de aplicación de la técnica dentro de las instalaciones que requieren permisos IPPC como, por ejemplo, instalaciones nuevas

o ya existentes, grandes o pequeñas. No se incluyen las técnicas que, por lo general, se consideran obsoletas.

- La Sección 5 de cada capítulo presenta las técnicas así como el consumo y los niveles de emisión que se consideran, en términos generales, compatibles con las MTD. Por lo tanto, el objeto es facilitar las indicaciones generales con respecto al consumo y a los niveles de emisión que se pueden tener en cuenta como un punto de referencia adecuado con el fin de permitir determinar las condiciones de permiso basadas en las MTD, o establecer las normas vinculantes generales con arreglo a lo dispuesto en el apartado 8 del artículo 9. Se debe subrayar, no obstante, que este documento no propone valores límite de emisiones. Determinar las condiciones del permiso adecuadas obligará a que se tengan en cuenta factores locales y específicos de las plantas, tales como las características técnicas de la instalación en cuestión, la implantación geográfica y las condiciones medioambientales locales. En el caso de instalaciones ya existentes, también es necesario tener presente la viabilidad económica y técnica para su mejora. Incluso el simple propósito de garantizar un nivel elevado de protección para el medio ambiente obligará a realizar con frecuencia juicios de intercambio entre los distintos tipos de impacto medioambiental y, además, estos juicios también se verán influidos por consideraciones locales.

Aunque se ha intentado abordar algunas de estas cuestiones, es imposible tratar todas ellas de forma detallada en el presente documento. Por tanto, las técnicas y los niveles presentados en la Sección 5 de cada capítulo no serán necesariamente apropiados para todas las instalaciones. Por otro lado, el deber de garantizar un nivel elevado de protección medioambiental, incluida la reducción de la contaminación transfronteriza o a larga distancia, implica que las condiciones del permiso no se pueden establecer basándose simplemente en consideraciones locales. Por tanto, es fundamental que las autoridades que otorgan el permiso tengan totalmente en cuenta la información incluida en el presente documento.

Dado que las mejores técnicas disponibles van cambiando con el paso del tiempo, este documento deberá ser revisado y actualizado convenientemente. Todos los comentarios y recomendaciones deberán dirigirse a la Oficina Europea para la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) en el Instituto de Prospectiva Tecnológica a la siguiente dirección:

Comisión Europea
Instituto de Prospectiva Tecnológica, Edificio Expo
C/ Inca Garcilaso s/n
E-41092 Sevilla, España
Teléfono: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
e-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

ÍNDICE

	<i>Págs.</i>
RESUMEN EJECUTIVO	I
PREFACIO	XVII
ÁMBITO DE APLICACIÓN	LXIX
1 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LA INDUSTRIA DE LA QUÍMICA INORGÁNICA DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN - SÓLIDOS Y OTROS PRODUCTOS (LVIC-S)	1
1.1 Información general sobre la industria europea de los LVIC-S	1
1.1.1 La industria química europea	1
1.1.1.1 Perfil de la industria química	2
1.1.1.2 Comercio internacional	6
1.1.1.3 Crecimiento de la industria química	6
1.1.1.4 Costes y precios	7
1.1.1.5 Energía	8
1.1.1.6 Empleo	9
1.1.1.7 Inversión e I+D	9
1.1.1.8 Desarrollo sostenible	10
1.1.2 Compuestos inorgánicos	13
1.1.3 Características de la industria de los productos LVIC-S	14
1.1.4 Productos fundamentales y representativos en el ámbito de aplicación del presente documento	20
1.1.4.1 Principales asociaciones entre compuestos dentro de la industria de los productos LVIC-S	20
1.1.4.2 Aplicaciones principales	21
1.1.4.3 Aspectos económicos	22
1.1.5 Escala de producción en la industria europea de los productos LVIC-S	22
1.1.5.1 Carbonato de sodio	23
1.1.5.2 Dióxido de titanio	23
1.1.5.3 Negro de carbono	23
1.1.5.4 Sílice amorfa sintética	24
1.1.5.5 Fosfatos inorgánicos	24
1.1.5.5.1 Fosfatos para detergentes	24
1.1.5.6 Potencial de producción de la industria de los productos LVIC-S en la Europa de los 25	24
1.1.5.7 Distribución de las instalaciones de LVIC-S en la Europa de los 25	25
1.2 Procesos de producción clave de LVIC-S	28
1.2.1 Carbonato de sodio con bicarbonato de sodio refinado	28
1.2.2 Dióxido de titanio	28
1.2.2.1 Procedimiento del sulfato	28
1.2.2.2 Procedimiento del cloruro	29

	<i>Págs.</i>
1.2.2.3 Tratamiento húmedo (recubrimiento)	29
1.2.3 Negro de carbono	29
1.2.3.1 Postratamiento	29
1.2.4 Sílice amorfa sintética	30
1.2.4.1 Sílice amorfa sintética pirogénica	30
1.2.4.2 Sílice amorfa sintética precipitada	30
1.2.4.3 Gel de sílice	30
1.2.5 Fosfatos inorgánicos para detergentes, alimentos y piensos	30
1.2.5.1 Fosfatos para detergente y alimentos - tripolifosfato sódico	30
1.2.5.2 Fosfatos para piensos - fosfato dicálcico	30
1.3 Revisión de los problemas medioambientales en la industria de los productos LVIC-S	31
1.3.1 Principales materias primas	31
1.3.2 Materia prima secundaria y energía	32
1.3.3 Empleo de agua	33
1.3.4 Emisiones a la atmósfera	34
1.3.5 Vertidos al agua	34
1.3.6 Subproductos y residuos sólidos	35
1.4 Procesos unitarios e infraestructura en la industria de los productos LVIC-S	36
1.4.1 Procesos unitarios y operaciones unitarias en la industria de los productos LVIC-S	36
1.4.2 Características de una planta típica de producción LVIC-S	38
1.4.3 Infraestructura en un emplazamiento de producción de LVIC-S	38
1.4.3.1 Suministro energético	39
1.4.3.2 Enfriamiento	40
1.4.3.3 Refrigeración	41
1.4.3.4 Almacenamiento y manipulación	41
1.4.3.5 Vacío	42
1.4.3.6 Fluidos de servicio público	42
1.5 Mejores técnicas disponibles para la industria de los productos LVIC-S	43
2 CARBONATO DE SODIO	45
2.1 Información general	45
2.1.1 Introducción	45
2.1.2 Descripción sobre el tipo de producción	50
2.1.2.1 Proceso Solvay	50
2.1.2.2 Procedimiento basado en trona y nahcolita	50
2.1.2.2.1 Trona	50
2.1.2.2.2 Nahcolita	51
2.1.2.3 Procedimiento de nefelina sienita	52
2.1.2.4 Carbonación de la sosa cáustica	52
2.1.2.5 Carbonato de sodio como subproducto derivado de la producción de caprolactama	52
2.1.3 Aplicaciones en los sectores industriales	53
2.1.4 Capacidad de producción mundial y europea	54
2.1.4.1 Producción mundial	54

	<i>Págs.</i>
2.1.4.2 Unión Europea	55
2.1.5 Aspectos socioeconómicos	58
2.1.5.1 Integración social - empleo	58
2.1.5.2 Flujo de capital en la industria comunitaria del carbonato de sodio	58
2.1.5.3 Situación económica general	58
2.1.5.4 Tasas e impuestos medioambientales	59
2.1.5.5 Coste de fabricación y coste operativo	59
2.2 Técnicas y procedimientos aplicados	60
2.2.1 El proceso Solvay	60
2.2.1.1 Principales reacciones químicas	60
2.2.1.2 Fases del proceso	61
2.2.1.2.1 Purificación de salmuera	62
2.2.1.2.2 Hornos de cal y producción de lechada de cal ..	64
2.2.1.2.3 Absorción de amoniaco	65
2.2.1.2.4 Precipitación de bicarbonato de sodio	65
2.2.1.2.5 Separación del bicarbonato de sodio del licor madre	65
2.2.1.2.6 Calcinación del bicarbonato de sodio	66
2.2.1.2.7 Recuperación de amoniaco	67
2.2.1.3 Almacenamiento y manipulación del producto	67
2.2.2 Materias primas	68
2.2.2.1 Salmuera	69
2.2.2.1.1 Composición habitual de la salmuera	69
2.2.2.2 Caliza	70
2.2.2.2.1 Composición típica de la caliza	71
2.2.2.3 Carbón para la calcinación de la caliza en el horno de cal ..	72
2.2.2.3.1 Composición habitual del coque	73
2.2.2.4 Amoniaco	73
2.2.2.4.1 Características del amoniaco	73
2.2.2.4.2 Almacenamiento de amoniaco	74
2.2.2.5 Aditivos varios	74
2.2.3 Principales flujos de salida	74
2.2.4 Opciones para la optimización y mejora del proceso	75
2.2.4.1 Pureza de las materias primas	75
2.2.4.1.1 Metales pesados en las materias primas empleadas para la producción de carbonato de sodio	76
2.2.4.2 Consumo de materias primas	78
2.2.4.3 Energía	78
2.3 Consumo actual y niveles de emisión	78
2.3.1 Materias primas	80
2.3.2 Servicios generales	81
2.3.2.1 Vapor	81
2.3.2.2 Agua de proceso	82
2.3.2.3 Aguas de refrigeración	82
2.3.2.4 Electricidad	82

	<i>Págs.</i>
2.3.3 Emisiones a la atmósfera	83
2.3.3.1 Polvo particulado	83
2.3.3.2 Dióxido y monóxido de carbono	84
2.3.3.3 Óxidos de nitrógeno	85
2.3.3.4 Óxidos de azufre	86
2.3.3.5 Amoniaco	86
2.3.3.6 Sulfuro de hidrógeno	87
2.3.4 Emisiones al agua	87
2.3.4.1 Agua residual de la destilación	88
2.3.4.1.1 Sólidos en suspensión y metales pesados vertidos junto con aguas residuales	90
2.3.4.1.2 Vertidos de agua residual de las instalaciones de muestra	91
2.3.4.2 Agua residual por la purificación de salmuera	95
2.3.5 Residuos sólidos	95
2.3.5.1 Finos de caliza	96
2.3.5.2 Arenisca de piedra no reciclada en el apagador	96
2.3.6 Coproductos	96
2.3.6.1 Cloruro de calcio	96
2.3.6.2 Bicarbonato de sodio refinado	97
2.3.6.2.1 Información relevante	97
2.3.6.2.2 Descripción del proceso	98
2.3.6.2.3 Principal impacto medioambiental	100
2.3.7 Gestión de la energía en la producción de carbonato de sodio	101
2.3.7.1 Conversión de energía de combustibles primarios	101
2.3.7.2 Ahorro energético en el proceso	102
2.3.7.2.1 Recuperación de calor	102
2.3.7.2.2 Minimización de la energía	103
2.3.8 Gestión de las emisiones a la atmósfera	104
2.3.8.1 Calcinación de la caliza	104
2.3.8.1.1 Cantidad de gas de horno de cal producido	105
2.3.8.1.2 Composición del gas del horno de cal	105
2.3.8.2 Precipitación del bicarbonato de sodio bruto	107
2.3.8.3 Filtración del bicarbonato	108
2.3.8.4 Producción de carbonato de sodio denso	109
2.3.8.5 Transporte y almacenamiento del carbonato de sodio ligero y denso	109
2.3.9 Medidas aplicadas para la reducción de las emisiones al agua	110
2.3.9.1 Amoniaco	110
2.3.9.2 Sólidos en suspensión	112
2.3.10 Gestión de vertidos al agua	113
2.3.10.1 Dispersión total	114
2.3.10.1.1 Emisarios submarinos	114
2.3.10.1.2 Vertido a lagos y ríos	115
2.3.10.2 Deposición o dispersión	115
2.3.10.2.1 Balsas de decantación	115
2.3.10.2.2 Eliminación subterránea	115

	<i>Págs.</i>
2.3.10.3 Opciones de descarga de efluentes líquidos	116
2.3.10.3.1 Compensación en cubetas de nivelación	116
2.3.10.3.2 Ajuste del pH	117
2.3.10.4 Recuperación y reutilización de subproductos	117
2.3.10.4.1 CaCl ₂ disuelto en el agua residual de la destilación	117
2.3.10.4.2 Sólidos en suspensión en el agua residual de la destilación	118
2.3.10.4.3 Producto de la purificación de salmuera	119
2.3.11 Gestión de materiales sólidos	119
2.3.11.1 Finos de caliza	119
2.3.11.2 Grandes bloques de caliza sin refinar	119
2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	120
2.4.1 Diseño integrado y funcionamiento de las plantas de carbonato de sodio	121
2.4.2 Conversión de energía de combustibles primarios	123
2.4.3 Optimización del proceso de carbonato de sodio para evitar emisiones excesivas de CO ₂	125
2.4.4 Horno de eje vertical para la producción de gas de CO ₂ concentrado y cal reactiva	128
2.4.5 Centrifugación de bicarbonato de sodio crudo - ahorro energético	131
2.4.6 Recuperación de amoniaco en la sección de destilación	133
2.4.7 Gestión de las aguas residuales procedentes de la producción de carbonato de sodio	136
2.4.7.1 Selección de caliza, salmuera y coque con la calidad adecuada	137
2.4.7.2 Dispersión total de las aguas residuales - a través de emisarios submarinos extendidos	140
2.4.7.3 Eliminación de sólidos gruesos de las aguas residuales - en especial, vertido en lagos y ríos	142
2.4.7.4 Deposición o dispersión - balsas de decantación	145
2.4.7.5 Deposición o dispersión - eliminación subterránea	148
2.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay	150
3 DIOXIDO DE TITANIO	157
3.1 Información general	157
3.1.1 Introducción	157
3.1.2 Descripción general de la industria europea de dióxido de titanio	160
3.1.3 Historia de los mercados	161
3.1.4 Empresas productoras	162
3.2 Dióxido de titanio - el procedimiento del cloruro	165
3.2.1 Introducción	165
3.2.2 Procesos y técnicas aplicados - el procedimiento del cloruro	165
3.2.2.1 Importación y preparación de materias primas	165
3.2.2.2 Cloración	169
3.2.2.3 Separación de sólidos	170

	<i>Págs.</i>
3.2.2.4 Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos	170
3.2.2.5 Condensación	170
3.2.2.6 Tratamiento de gases residuales	170
3.2.2.7 Destilación	170
3.2.2.8 Separación del oxicloruro de vanadio	170
3.2.2.9 Oxidación	171
3.2.2.10 Enfriamiento y separación	171
3.2.2.11 Proceso de absorción/desorción	172
3.2.2.12 Proceso de reciclado directo del cloro	172
3.2.2.13 Acabado	172
3.2.2.14 Sistemas de reducción de gases	172
3.2.2.15 Sistemas de reducción de sólidos	173
3.2.2.16 Sistemas de reducción de líquidos	174
3.2.2.17 Coproductos para venta o reutilización	174
3.2.2.18 Tetracloruro de titanio purificado para venta	174
3.2.3 Consumo actual y niveles de emisión - el procedimiento del cloruro	175
3.2.3.1 Resultados medioambientales actuales	175
3.2.3.2 Consumo de materias primas	175
3.2.3.2.1 Cloración	175
3.2.3.2.2 Tratamiento de separación de sólidos y cloruros metálicos de residuos sólidos	177
3.2.3.2.3 Purificación del TiCl ₄	177
3.2.3.2.4 Oxidación	178
3.2.3.2.5 Enfriamiento y separación	178
3.2.3.2.6 Acabado	178
3.2.3.2.7 Sistemas de reducción de gases	178
3.2.3.2.8 Sistemas de reducción de líquidos	179
3.2.3.3 Consumo de servicios básicos - energía y agua	179
3.2.3.3.1 Energía	179
3.2.3.3.2 Agua	181
3.2.3.4 Emisiones a la atmósfera	181
3.2.3.4.1 Importación y preparación de la materia prima	181
3.2.3.4.2 Cloración	182
3.2.3.4.3 Separación de sólidos	183
3.2.3.4.4 Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos	183
3.2.3.4.5 Condensación	184
3.2.3.4.6 Tratamiento de gases residuales	184
3.2.3.4.7 Oxidación	184
3.2.3.4.8 Acabado	184
3.2.3.4.9 Sistemas de reducción de gases	185
3.2.3.5 Vertidos al agua	185
3.2.3.5.1 Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos	185

	<i>Págs.</i>
3.2.3.5.2 Condensación y lavado de gases	186
3.2.3.5.3 Acabado	187
3.2.3.5.4 Sistemas de reducción de gases	188
3.2.3.5.5 Sistemas de reducción de líquidos	188
3.2.3.6 Residuos sólidos	188
3.2.3.6.1 Cloración	188
3.2.3.6.2 Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos	188
3.2.3.6.3 Destilación y eliminación del oxicloruro de vanadio	189
3.2.3.7 Resultados medioambientales - Greatham Works 2002	189
3.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD - procedimiento del cloruro	192
3.2.4.1 Preparación e importación de materia prima	194
3.2.4.1.1 Mineral de dióxido de titanio seco	194
3.2.4.1.2 Sistemas de extracción del polvo del mineral de TiO_2	195
3.2.4.1.3 Bajo contenido de azufre en el coque granular como materia prima	196
3.2.4.1.4 Bajas existencias de cloro	196
3.2.4.2 Cloración	199
3.2.4.3 Separación de sólidos - recuperación de coque y cloruro ferroso	201
3.2.4.4 Neutralización de cloruros metálicos sólidos con creta o cal	202
3.2.4.5 Condensación de $TiCl_4$ y tratamiento de gases residuales	203
3.2.4.6 Purificación del $TiCl_4$ en bruto y extracción del oxicloruro de vanadio	206
3.2.4.7 Oxidación	207
3.2.4.8 Enfriamiento y separación	209
3.2.4.9 Proceso de reciclado directo del cloro	210
3.2.4.10 Sistemas de reducción de gases, sólidos y líquidos	211
3.2.4.10.1 Sistemas de reducción de gases	211
3.2.4.10.2 Sistemas de reducción de sólidos	211
3.2.4.10.3 Sistemas de reducción de líquidos	211
3.2.4.11 Coproductos para venta o reutilización	213
3.2.4.12 Consumo energético	214
3.3 Dióxido de titanio - el procedimiento del sulfato	216
3.3.1 Introducción	216
3.3.2 Procesos y técnicas aplicados - el procedimiento del sulfato	216
3.3.2.1 Importación y preparación de materia prima	217
3.3.2.2 Digestión	218
3.3.2.3 Reducción	220
3.3.2.4 Clarificación y cristalización	220
3.3.2.5 Hidrólisis (precipitación del hidrato)	221
3.3.2.6 Filtración y lavado	222

	<i>Págs.</i>
3.3.2.7 Calcinación	223
3.3.2.8 Tratamiento del efluente	223
3.3.2.9 Sección de acabado	223
3.3.2.9.1 Recubrimiento	224
3.3.2.9.2 Procesado final	224
3.3.2.10 Sistemas de reducción de las emisiones acuosas del procedimiento del sulfato	225
3.3.2.10.1 Reciclado del ácido	225
3.3.2.10.2 Neutralización	227
3.3.2.10.3 Agua residual del postratamiento	227
3.3.2.10.4 Agua de refrigeración	227
3.3.2.10.5 Coproductos	228
3.3.3 Consumo actual y niveles de emisión - el procedimiento del sulfato	228
3.3.3.1 Consumo de materias primas	229
3.3.3.1.1 Digestión	229
3.3.3.1.2 Reducción	230
3.3.3.1.3 Clarificación y cristalización	230
3.3.3.1.4 Hidrólisis, filtración y lavado	231
3.3.3.1.5 Calcinación	231
3.3.3.1.6 Tratamiento del efluente	231
3.3.3.1.7 Acabado	231
3.3.3.1.8 Sistemas de reducción de vertidos acuosos procedentes del procedimiento del sulfato	231
3.3.3.1.9 Sistemas de reducción de emisiones gaseosas procedentes del procedimiento del sulfato	232
3.3.3.2 Emisiones de los servicios generales - energía y agua ..	232
3.3.3.2.1 Energía	232
3.3.3.2.2 Consumo de agua	236
3.3.3.3 Emisiones a la atmósfera	236
3.3.3.3.1 Importación y preparación de materia prima ..	236
3.3.3.3.2 Digestión	237
3.3.3.3.3 Reducción	238
3.3.3.3.4 Hidrólisis, filtración y lavado	238
3.3.3.3.5 Calcinación	238
3.3.3.3.6 Acabado	239
3.3.3.3.7 Sistemas de reducción de emisiones a la atmósfera - el procedimiento del sulfato	240
3.3.3.4 Vertidos al agua	240
3.3.3.4.1 Hidrólisis, filtración y lavado	240
3.3.3.4.2 Acabado	242
3.3.3.5 Residuos sólidos	242
3.3.3.5.1 Clarificación y cristalización	242
3.3.3.5.2 Sistemas de reducción de vertidos acuosos del procedimiento del sulfato	243
3.3.3.6 Resultados medioambientales - Planta de Grimsby 2002	244

Págs.

3.3.4	Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD -procedimiento del sulfato	250
3.3.4.1	Elección de la materia prima para importación	251
3.3.4.2	Preparación de la materia prima	253
3.3.4.3	Digestión del mineral	254
3.3.4.4	Reducción	256
3.3.4.5	Clarificación y cristalización	258
3.3.4.6	Hidrólisis (precipitación del hidrato)	260
3.3.4.7	Filtración y lavado	261
3.3.4.8	Calcinación	263
3.3.4.9	Acabado	264
3.3.4.10	Sistemas de reducción de emisiones gaseosas - procedimiento del sulfato	266
3.3.4.10.1	Tratamiento de gases residuales de la sección de digestión	266
3.3.4.10.2	Tratamiento del efluente gaseoso desde la sección de calcinación	268
3.3.4.11	Sistemas de reducción de los vertidos acuosos del procedimiento del sulfato	271
3.3.4.11.1	Reciclado del ácido residual	275
3.3.4.11.2	Neutralización del ácido residual	277
3.3.4.12	Coproductos para venta o reutilización	279
3.3.4.13	Consumo energético	280
3.4	Comparativa de los procedimientos del cloruro y del sulfato	282
3.4.1	Introducción	282
3.4.2	Comparativa directa de los procedimientos del cloruro y del sulfato	283
3.4.2.1	Importación de mineral	283
3.4.2.2	Procesado de la materia prima - digestión y cloración ..	284
3.4.2.3	Procesado de la materia prima - separación de impurezas ..	285
3.4.2.4	Producción del pigmento no refinado - calcinación y oxidación	287
3.4.2.5	Preparación del pigmento sin refinar para el acabado ..	287
3.4.2.6	Acabado	288
3.4.2.7	Tratamiento del efluente	288
3.4.2.8	Energía	288
3.4.2.9	Aqua	289
3.4.3	Comparativa directa - reducción en una Planta de dióxido de titanio	289
3.4.3.1	Procedimiento del sulfato	289
3.4.3.2	Procedimiento del cloruro	290
3.4.4	Conclusiones	290
3.4.5	Evaluación del ciclo de vida en la industria de dióxido de titanio ..	290
3.5	Mejores técnicas disponibles para la producción de dióxido de titanio ..	299
3.5.1	Procedimiento del cloruro	302
3.5.2	Procedimiento del sulfato	305

	<i>Págs.</i>
4 NEGRO DE CARBONO	311
4.1 Información general	311
4.1.1 La industria del negro de carbono	311
4.1.2 Aplicaciones del negro de carbono	313
4.2 Procesos y técnicas aplicados	315
4.2.1 Introducción	315
4.2.2 Materias primas	316
4.2.3 Procesos de producción	318
4.2.3.1 Proceso de negro de horno.	319
4.2.3.2 Proceso de negro de gas y negro de canal	326
4.2.3.3 Proceso de negro de humo	327
4.2.3.4 Proceso de negro térmico	328
4.2.3.5 Proceso de negro de acetileno	329
4.2.3.6 Otros procesos de fabricación	330
4.2.4 Tratamiento oxidativo del negro de carbono	330
4.2.5 Negro de carbono: Propiedades físicas y químicas.	332
4.2.5.1 Propiedades físicas	332
4.2.5.2 Propiedades químicas	332
4.3 Consumo actual y niveles de emisión - el proceso de horno	333
4.3.1 Introducción	333
4.3.2 Emisiones a la atmósfera	333
4.3.2.1 Posibles emisiones a la atmósfera	333
4.3.2.2 Purga de los gases de cola	335
4.3.2.3 Emisiones procedentes de sistemas de combustión específicos de los gases de cola	336
4.3.2.4 Emisiones procedentes de los secaderos de la unidad de peletización húmeda	337
4.3.2.5 Purga de los sistemas de filtro	337
4.3.2.6 Emisiones fugitivas	337
4.3.2.7 Resumen de las emisiones a la atmósfera	338
4.3.3 Vertidos al agua	339
4.3.3.1 Flujos de agua relacionados con el proceso	339
4.3.3.2 Flujos de agua no relacionados con el proceso	339
4.3.3.3 Vertidos potenciales	339
4.3.4 Residuos sólidos	340
4.3.4.1 Residuos peligrosos	340
4.3.4.2 Residuos no peligrosos	341
4.3.5 Consumo energético	341
4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	343
4.4.1 Reducción primaria de NO_x	345
4.4.2 Reducción primaria de SO_x	352
4.4.3 Sistemas para la combustión de gases de cola y recuperación de la energía.	358
4.4.4 Reducción no catalítica selectiva (SNCR)	365
4.4.5 Reducción Catalítica Selectiva (SCR)	373
4.4.6 Desulfuración del gas de combustión (deSO_x)	377
4.4.7 Medidas de extracción/ separación de polvo	376
4.5 Mejores técnicas disponibles para la producción del negro de carbono ..	385

	<i>Págs.</i>
5 SÍLICE AMORFA SINTÉTICA	391
5.1 Información general	391
5.1.1 Introducción	391
5.1.2 Descripción general de los tipos de sílice	391
5.1.3 Identificación del producto	393
5.1.4 Propiedades físicas y químicas	393
5.1.4.1 Propiedades físicas	393
5.1.4.2 Propiedades químicas	395
5.1.5 Cantidades de producción	396
5.1.6 Aplicaciones del producto	397
5.2 Procesos y técnicas aplicados	400
5.2.1 Sílice amorfa sintética pirogénica	400
5.2.1.1 Principios básicos de formación de partículas de sílice pirogénica	400
5.2.1.2 Materias primas	401
5.2.1.3 Descripción del proceso	402
5.2.2 Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	404
5.2.2.1 Materias primas	404
5.2.2.1.1 Vidrio soluble	405
5.2.2.1.2 Ácido sulfúrico	405
5.2.2.1.3 Almacenamiento de materia prima	405
5.2.2.2 Proceso de producción - sílice precipitada	405
5.2.2.2.1 Proceso de precipitación	406
5.2.2.2.2 Proceso de filtración	407
5.2.2.2.3 Tratamiento de la torta de filtro	407
5.2.2.2.4 Proceso de secado	407
5.2.2.2.5 Proceso de molienda	408
5.2.2.2.6 Proceso de granulado	408
5.2.2.3 Proceso de producción- gel de sílice	408
5.2.2.3.1 Síntesis	409
5.2.2.3.2 Lavado/ envejecimiento	410
5.2.2.3.3 Secado	410
5.2.2.3.4 Postsecado	411
5.2.2.3.5 Almacenamiento	411
5.2.2.4 Parámetros clave del proceso - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	411
5.2.2.4.1 Proceso en etapa húmeda	411
5.2.2.4.2 Proceso en etapa de secado	413
5.2.3 Manipulación y transporte de la sílice amorfa sintética	415
5.2.4 Proceso y tendencias de producto	415
5.3 Consumo actual y niveles de emisión	416
5.3.1 Sílice amorfa sintética pirogénica	416
5.3.1.1 Consumo de materias primas y energía	416
5.3.1.1.1 Materias primas	416
5.3.1.1.2 Consumo energético	416
5.3.1.2 Niveles de emisión	416
5.3.1.2.1 Emisiones a la atmósfera	416

5.3.1.2.2	Vertidos al agua	417
5.3.1.2.3	Residuos sólidos	418
5.3.1.3	Aspectos medioambientales	418
5.3.1.3.1	Recuperación de residuos y energía	418
5.3.2	Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	418
5.3.2.1	Consumo de materias primas y energía	418
5.3.2.1.1	Materias primas y entradas de agua	418
5.3.2.1.2	Consumo energético	419
5.3.2.1.3	Residuos sólidos	419
5.3.2.1.4	Vertidos al agua	420
5.3.2.2	Niveles de emisión	420
5.3.2.2.1	Emisiones a la atmósfera	420
5.3.2.2.2	Vertidos al agua	422
5.3.2.3	Aspectos medioambientales	422
5.4	Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	423
5.4.1	Sílice amorfa sintética pirogénica	425
5.4.1.1	Reducción de cloro por inyección de hidrógeno	426
5.4.1.2	Reducción de cloro por inyección de metano y de hidrógeno	428
5.4.1.3	Reducción de cloro mediante incineración	430
5.4.1.4	Separación de cloruro de hidrógeno del gas residual	432
5.4.1.5	Cloro lavado del gas residual y tratamiento de hipoclorito de sodio	434
5.4.2	Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	436
5.4.2.1	Separación de sulfato sódico de las aguas residuales	437
5.4.2.2	Secado de sílice precipitada y gel de sílice	440
5.4.3	Medidas de separación/eliminación de polvo	442
5.5	Mejores técnicas disponibles para la producción de sílice amorfa sintética	443
5.5.1	Sílice amorfa sintética pirogénica	446
5.5.2	Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	447
6	FOSFATOS INORGÁNICOS	449
6.1	Introducción	449
6.2	Fosfatos para detergentes	453
6.2.1	Información general	453
6.2.1.1	Producción de fosfatos para detergente (STPP)	454
6.2.1.1.1	Producción de materia prima de STPP a partir de ácido "verde" no purificado	455
6.2.1.1.2	Producción de materia prima de STPP a partir de ácido fosfórico purificado	456
6.2.1.2	Comparativa de los dos procesos para producir STPP	456
6.2.2	Procesos y técnicas aplicados	458
6.2.2.1	Descripción general del proceso de producción de STPP	458
6.2.2.2	Proceso de ácido verde a solución de ortofosfato sódico	462
6.2.2.2.1	Pretratamiento del ácido verde	462
6.2.2.2.2	Neutralización del ácido verde pretratado	462
6.2.2.2.3	Concentración de la solución de ortofosfato de sodio	463
6.2.2.3	Proceso de ácido purificado a solución de ortofosfato	464

	<i>Págs.</i>
6.2.2.3.1 Neutralización del ácido purificado	464
6.2.2.4 Proceso de solución de ortofosfato a STPP	464
6.2.2.4.1 Calcinación	464
6.2.2.4.2 Enfriamiento e hidratación	466
6.2.2.4.3 Molido y tamizado	466
6.2.3 Consumo actual y niveles de emisión	467
6.2.3.1 De ácido verde a solución de ortofosfato	467
6.2.3.2 De ácido purificado a solución de ortofosfato	468
6.2.3.3 De ortofosfato a solución de STPP	468
6.2.3.4 Consumo eléctrico para todo el proceso - las dos rutas ..	469
6.2.3.5 Consumos y emisiones: de ácido verde a solución de ortofosfato	469
6.2.3.6 Consumos y emisiones: de ácido purificado a solución de ortofosfato	470
6.2.3.7 Consumos y emisiones: de solución de ortofosfato a STPP seco	471
6.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	472
6.2.4.1 Pretratamiento del ácido verde, neutralización y purificación	474
6.2.4.2 Concentración de la solución de ortofosfato de sodio ..	476
6.2.4.3 Calcinación de tripolifosfato de sodio	478
6.2.4.4 Técnicas disponibles para controlar las emisiones atmosféricas	479
6.3 Fosfatos para alimentos	483
6.3.1 Información general	483
6.3.2 Procesos y técnicas aplicados	484
6.3.3 Consumo actual y niveles de emisión	484
6.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	484
6.3.4.1 Selección de materias primas para la producción de fosfatos para alimentos	484
6.4 Fosfatos para piensos	486
6.4.1 Información general	486
6.4.1.1 Introducción	486
6.4.1.2 Fósforo - una fuente vital en la nutrición de animales ..	487
6.4.1.3 Roca de fosfato - principales procesos finales y productos	488
6.4.2 Procesos industriales	491
6.4.2.1 Procesos basados en ácido fosfórico	491
6.4.2.1.1 Fosfato dicálcico (DCP)	491
6.4.2.1.2 Fosfato monocálcico (MCP)	493
6.4.2.1.3 Fosfato monodicálcico (MDCP)	494
6.4.2.1.4 Fosfato de calcio-magnesio (CaMgP)	494
6.4.2.1.5 Fosfato magnésico (MgP)	495
6.4.2.1.6 Fosfato de sodio-calcio-magnesio (NaCaMgP) ..	497
6.4.2.1.7 Fosfato monosódico (MSP)	498
6.4.2.1.8 Fosfato monoamónico (MAP)	498
6.4.2.2.1 A partir de roca de fosfato	498

	Págs.
6.4.2.2.2 A partir de fosfatos de huesos (fosfato dicálico)	499
6.4.3 Consumo actual y valores de emisión	500
6.4.3.1 Fosfato dicálico - el proceso del ácido fosfórico	500
6.4.3.2 Fosfato dicálico - proceso del ácido clorhídrico	502
6.4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	503
6.4.4.1 Fosfato dicálico - Proceso del ácido fosfórico	503
6.4.4.1.1 Recuperación de los derrames provenientes del acondicionamiento del ácido, de la reacción y de la reutilización del agua	503
6.4.4.1.2 Eliminación del polvo del aire de las operaciones de secado	504
6.4.4.2 Fosfato dicálico - Proceso del ácido clorhídrico	505
6.4.4.2.1 Producción integrada de fosfato dicálico y sulfato potásico	506
6.4.4.2.2 Reducción de las emisiones a la atmósfera - polvo, olor y ruido	507
6.4.4.2.3 Tratamiento de los efluentes líquidos	508
6.4.4.2.4 Separación del residuo insoluble de la roca de fosfato	509
6.4.4.2.5 Efluentes sólidos - lodos provenientes de la limpieza de las aguas residuales	511
6.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de fosfatos inorgánicos	512
6.5.1 Producto de STPP para detergente basado en el ácido fosfórico "verde"	515
6.5.2 Producto de STPP de tipo alimenticio y para detergente basado en el ácido fosfórico húmedo purificado	516
6.5.3 Fosfatos para piensos - producto DCP para piensos	516
6.5.3.1 Fosfatos para piensos fabricados por la ruta del ácido fosfórico	516
6.5.3.2 Fosfatos para piensos sintetizados por la ruta del ácido clorhídrico	517
7 PRODUCTOS REPRESENTATIVOS DE LA INDUSTRIA de los LVIC-S	519
7.1 Fluoruro de aluminio	519
7.1.1 Información general	519
7.1.2 Procesos industriales aplicados	520
7.1.2.1 Proceso de fluorita en seco	521
7.1.2.1.1 Generación de HF gaseoso	522
7.1.2.1.2 Reacción de AlF ₃	522
7.1.2.1.3 Técnicas de reducción	523
7.1.2.2 Proceso del ácido fluosilícico en húmedo	523
7.1.2.2.1 Fase de reacción	524
7.1.2.2.2 Cristalización	524
7.1.2.2.3 Secado	524
7.1.2.2.4 Calcinación	524
7.1.3 Consumo actual y niveles de emisión	525
7.1.3.1 Proceso de la fluorita en seco	525

	<i>Págs.</i>
7.1.3.2 Proceso de ácido fluosilícico en húmedo	527
7.1.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	528
7.1.4.1 Producción de AlF ₃ mediante el proceso de fluorita en seco	530
7.1.4.1.1 Uso de materias primas puras y recuperación de anhidrita sintética	530
7.1.4.1.2 Recuperación de energía de los gases de proceso calientes	532
7.1.4.1.3 Reducción de gases efluentes y polvo derivados de la producción de AlF ₃	533
7.1.4.2 Producción de AlF ₃ mediante el proceso de ácido fluosilícico en húmedo	534
7.1.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de fluoruro de aluminio	535
7.2 Carburo de calcio	539
7.2.1 Información general	539
7.2.1.1 Introducción	539
7.2.1.2 Información básica sobre la producción de carburo de calcio	541
7.2.2 Procesos industriales empleados	541
7.2.3 Consumo actual y niveles de emisión	543
7.2.3.1 Emisiones a la atmósfera	543
7.2.3.2 Vertidos al agua	545
7.2.3.3 Residuos sólidos	546
7.2.3.4 Materias primas y energía	546
7.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	547
7.2.4.1 Recogida completa de gas de alto horno	547
7.2.4.2 Sistema seco de extracción de polvo para la limpieza del gas de alto horno	548
7.2.4.3 Sistema húmedo de extracción de polvo para la limpieza del gas de alto horno	549
7.2.4.4 Tratamiento de aguas residuales (para el procedimiento en húmedo de extracción de polvo)	550
7.2.4.5 Uso del gas de alto horno	551
7.2.4.6 Recogida y tratamiento de humos de vaciado	552
7.2.4.7 Tratamiento de gas residual para otras fuentes de emisión	553
7.2.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carburo de calcio	554
7.3 Disulfuro de carbono	556
7.3.1 Información general	556
7.3.1.1 Introducción	556
7.3.1.2 Características del disulfuro de carbono	557
7.3.1.3 La escala de la producción de CS ₂ en Europa	558
7.3.2 Procesos industriales empleados	559
7.3.3 Consumo actual y niveles de emisión	560
7.3.3.1 Emisiones a la atmósfera	560

	<i>Págs.</i>
7.3.3.2 Vertidos al agua	561
7.3.3.3 Residuos sólidos	562
7.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	562
7.3.4.1 Medidas de prevención aplicadas para reducir las emisiones a la atmósfera	562
7.3.4.2 Tratamiento de aguas residuales	564
7.3.4.3 Residuos	565
7.3.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de disulfuro de carbono	566
7.4 Cloruro ferroso	567
7.4.1 Información general	567
7.4.1.1 Introducción - cloruro ferroso (FeCl_2)	567
7.4.1.2 Información de fondo sobre el cloruro ferroso (FeCl_2)	568
7.4.2 Descripción del proceso	569
7.4.3 Consumo actual y niveles de emisión	571
7.4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	571
7.4.4.1 Producción de FeCl_2 integrada en la producción del TiO_2	571
7.4.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de cloruro ferroso	573
7.5 Caparrosa y productos relacionados	573
7.5.1 Sulfato ferroso heptahidratado	574
7.5.1.1 Información de fondo	574
7.5.1.2 Descripción del proceso	575
7.5.1.3 Consumo actual y niveles de emisión	576
7.5.1.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	577
7.5.1.4.1 Producción de caparrosa integrada en la producción del TiO_2	577
7.5.1.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	578
7.5.2 Sulfato ferroso monohidratado	579
7.5.2.1 Información de fondo	579
7.5.2.2 Descripción del proceso	580
7.5.2.3 Consumo actual y niveles de emisión	580
7.5.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	581
7.5.2.4.1 Producción de FeSO_4 monohidratado integrado en la producción del TiO_2	581
7.5.2.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de sulfato ferroso monohidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	582
7.5.3 Sulfato ferroso heptahidratado y monohidratado	583
7.5.3.1 Información de fondo	583
7.5.3.2 Descripción del proceso	584
7.5.3.3 Consumo actual y niveles de emisión	585
7.5.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	586

	<i>Págs.</i>
7.5.3.4.1 Uso de filtros de mangas para la extracción de polvo del aire utilizado en el secado de caparrosa	586
7.5.3.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de sulfato ferroso heptahidratado y monohidrato	587
7.5.4 Sulfato férrico	588
7.5.4.1 Información de fondo	588
7.5.4.2 Descripción del proceso	589
7.5.4.2.1 Reacción del sulfato ferroso con ácido nítrico y sulfúrico	589
7.5.4.2.2 Oxidación directa del sulfato ferroso con oxígeno y ácido sulfúrico	591
7.5.4.3 Consumo actual y niveles de emisión	593
7.5.4.3.1 Valores típicos para la producción utilizando ácido nítrico y sulfúrico	593
7.5.4.3.2 Valores típicos para la producción utilizando la oxidación a presión	593
7.5.4.3.3 Conversión de la solución de sulfato férrico a un producto de sulfato férrico sólido	594
7.5.4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	594
7.5.4.4.1 Producción de sulfato férrico mediante el proceso de oxidación con ácidos	595
7.5.4.4.2 Producción de sulfato férrico derivado de la caparrosa mediante el proceso de oxidación directa	596
7.5.4.4.3 Producción de sulfato férrico seco	597
7.5.4.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ líquido y sólido	598
7.5.5 Clorosulfato de hierro	598
7.5.5.1 Información de fondo	598
7.5.5.2 Descripción del proceso	599
7.5.5.3 Consumo actual y niveles de emisión	600
7.5.5.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	601
7.5.5.4.1 Clorosulfato de hierro producido de la caparrosa mediante cloración	601
7.5.5.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de clorosulfato de hierro (FeClSO_4)	602
7.5.6 Pigmento de óxido de hierro	602
7.5.6.1 Información de fondo	602
7.5.6.2 Descripción del proceso	603
7.5.6.3 Consumo actual y niveles de emisión	604
7.5.6.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	605
7.5.6.4.1 Óxido de hierro producido a partir de caparrosa mediante deshidratación y calcinación	605

	Págs.
7.5.6.4.2 Producción de ácido sulfúrico del gas residual en la producción de óxido de hierro	607
7.5.6.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de pigmento de óxido de hierro (Fe_2O_3)	608
7.6 Óxido de plomo	608
7.6.1 Información general	608
7.6.1.1 Introducción	608
7.6.1.2 Información de fondo	609
7.6.1.3 Patrones de uso e importancia económica	610
7.6.1.3.1 Aplicaciones del litargirio	610
7.6.1.3.2 Aplicaciones para minio	611
7.6.1.4 Importancia económica	612
7.6.2 Procesos y técnicas aplicados	613
7.6.2.1 Límites del proceso	613
7.6.2.2 Proceso de producción de óxido de plomo	615
7.6.2.2.1 Preoxidación (producción del óxido "crudo") ..	615
7.6.2.2.2 Oxidación secundaria (oxidación final)	617
7.6.2.2.3 Trituración/clasificación	620
7.6.2.2.4 Peletización	621
7.6.2.2.5 Embalaje	622
7.6.2.3 Sistema de gestión para la reducción de emisiones difusas y exposición al plomo	622
7.6.3 Emisiones actuales y niveles de consumo	623
7.6.3.1 Emisiones por la producción del óxido de plomo	623
7.6.3.1.1 Emisiones a la atmósfera	623
7.6.3.1.2 Vertidos al agua	626
7.6.3.1.3 Residuos sólidos	627
7.6.3.2 Consumo de energía y emisiones de CO_2 asociadas	627
7.6.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	628
7.6.4.1 Limpieza de gas de escape por la producción de óxido de plomo	628
7.6.4.2 Limpieza de aguas residuales	630
7.6.4.3 Reciclado de residuos con elevado contenido de Pb en el fundidor de plomo	631
7.6.4.4 Sistemas disponibles para el uso de energía en la producción del óxido de plomo	632
7.6.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de óxido de plomo	633
7.7 Compuestos de magnesio	634
7.7.1 Información general	634
7.7.1.1 Introducción	634
7.7.1.2 Información de fondo sobre compuestos de magnesio ..	637
7.7.2 Procesos industriales empleados	640
7.7.2.1 Extracción por disolución	642
7.7.2.2 Producción de cloruro de magnesio (sólido)	642
7.7.2.3 Producción de magnesia calcinada a muerte y de otros compuestos de Mg (secciones húmedas)	642
7.7.2.3.1 Reducción de boro/sulfato	642

	<i>Págs.</i>
7.7.2.3.2 Purificación	643
7.7.2.3.3 Apagado de dolomita	643
7.7.2.3.4 Precipitación del hidróxido de magnesio	643
7.7.2.3.5 Lavado y espesamiento	644
7.7.2.4 Secciones de secado aplicadas en la producción de compuestos de magnesio	644
7.7.2.4.1 Calcinación	644
7.7.2.4.2 Briqueteado	645
7.7.2.4.3 Sinterización	645
7.7.3 Consumo actual y niveles de emisión	645
7.7.3.1 Uso de materias primas y consumo de energía	645
7.7.3.2 Emisiones a la atmósfera	646
7.7.3.2.1 Polvo	646
7.7.3.2.2 NO _x , CO y CO ₂	646
7.7.3.2.3 SO ₂ , Cl- y F-	647
7.7.3.2.4 Calcinación y sinterización	647
7.7.3.3 Vertidos al agua	648
7.7.3.4 Residuos sólidos	648
7.7.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	649
7.7.4.1 Técnicas de reducción para las emisiones de polvo	649
7.7.4.2 Técnicas de reducción para las emisiones de SO ₂ de la sinterización	650
7.7.4.3 Técnicas de reducción para las emisiones de NO _x y CO	651
7.7.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de compuestos de magnesio	653
7.8 Silicato de sodio	655
7.8.1 Información general	655
7.8.1.1 Introducción	655
7.8.1.2 Información básica sobre la industria de la fabricación de vidrio en la Europa de los 15	656
7.8.1.3 Aplicaciones del silicato de sodio y productores en Europa	656
7.8.2 Procesos y técnicas aplicados	658
7.8.2.1 Reacciones químicas	658
7.8.2.2 Diferentes calidades de silicatos de sodio	659
7.8.2.2.1 Silicatos de sodio no acuosos con una relación molar de SiO ₂ /Na ₂ O ≥2	659
7.8.2.2.2 Soluciones de vidrio soluble con una relación molar de SiO ₂ /Na ₂ O ≥2	660
7.8.2.2.3 Silicatos de sodio con una relación molar de SiO ₂ /Na ₂ O ≤1	660
7.8.2.3 Procedimientos de producción	661
7.8.2.3.1 Información general	661
7.8.2.3.2 Procedimientos de producción de silicato de sodio mediante el proceso de fusión	662
7.8.2.3.3 Producción de silicato de sodio en un horno de cuba	664

	<i>Págs.</i>
7.8.2.3.4 Producción de silicato de sodio en un horno de solera rotatorio	667
7.8.3 Consumo actual y niveles de emisión	669
7.8.3.1 Proceso de horno de cuba - consumo de energía	669
7.8.3.2 Proceso de horno de cuba - emisiones	670
7.8.3.2.1 Emisiones a la atmósfera	670
7.8.3.2.2 Vertidos al agua	672
7.8.3.2.3 Residuos sólidos	672
7.8.3.3 Horno de solera rotatorio - consumo de energía	672
7.8.3.3.1 Consumo de energía en la producción de vidrio soluble sólido	672
7.8.3.3.2 Consumo de energía en la producción de vidrio soluble líquido	674
7.8.3.4 Horno de solera rotatorio - emisiones	674
7.8.3.4.1 Emisiones a la atmósfera	675
7.8.3.4.2 Vertidos al agua	676
7.8.3.4.3 Residuos sólidos	676
7.8.3.5 Entradas y salidas en la producción de vidrio soluble sólido	677
7.8.3.6 Entradas y salidas - silicato de sodio mediante el procedimiento hidrotérmico	677
7.8.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	678
7.8.4.1 Reducción de emisiones de polvo que utilizan filtros de tela o precipitadores electroestáticos	679
7.8.4.2 Reducción de emisiones de SO ₂ utilizando combustible con bajo contenido en azufre	680
7.8.4.3 Reducción de emisiones de NOx aplicando medidas primarias	682
7.8.4.4 Reducción de emisiones de HCl utilizando sosa con bajo contenido en cloruro	684
7.8.4.5 Reducción de emisiones HF mediante el lavado del ácido en seco	685
7.8.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de silicato de sodio	687
7.9 Carburo de silicio	690
7.9.1 Información general	690
7.9.1.1 Introducción	690
7.9.1.2 Propiedades físico-químicas	691
7.9.2 Procesos y técnicas aplicados	692
7.9.2.1 Configuración del horno - diseño tradicional	693
7.9.2.2 Configuración del horno - diseño freiland	694
7.9.3 Consumo actual y niveles de emisión	694
7.9.3.1 Emisiones a la atmósfera	695
7.9.3.2 Vertidos al agua - emisiones desde el agua a la atmósfera	698
7.9.3.3 Contaminación del suelo (aguas subterráneas)	699
7.9.3.4 Residuos sólidos	700

	<i>Págs.</i>
7.9.3.5 Consumo de energía	700
7.9.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	701
7.9.4.1 Uso de coque con bajo contenido en azufre	701
7.9.4.2 Desulfuración del gas	702
7.9.4.3 Recuperación de energía	704
7.9.4.4 Técnicas de reducción de NOx	705
7.9.4.5 Prevención del polvo	706
7.9.4.6 Protección del suelo y las aguas subterráneas	708
7.9.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carburo de silicio	709
7.10 Zeolitas	712
7.10.1 Información general	712
7.10.1.1 Introducción	712
7.10.1.2 Identidad de producto	714
7.10.1.3 Propiedades físicas y químicas	714
7.10.1.3.1 Propiedades físicas	714
7.10.1.3.2 Propiedades químicas	715
7.10.1.4 Cifras de producción	715
7.10.1.5 Aplicaciones del producto	716
7.10.1.5.1 Intercambio de iones	716
7.10.1.5.2 Adsorción	716
7.10.1.5.3 Catálisis	717
7.10.1.5.4 Otras aplicaciones	717
7.10.2 Procesos y técnicas aplicados	717
7.10.2.1 Materias primas	718
7.10.2.1.1 Vidrio soluble	718
7.10.2.1.2 Aluminato de sodio	718
7.10.2.1.3 Solución de hidróxido de sodio	718
7.10.2.1.4 Hidróxido de aluminio	718
7.10.2.1.5 Almacenamiento de materias primas	719
7.10.2.2 Proceso de producción - zeolitas sintéticas	719
7.10.2.2.1 Producción de zeolita sintética A	719
7.10.2.2.2 Producción de zeolita sintética Y	720
7.10.2.2.3 Procesos de producción de otras formas de zeolita sintética	722
7.10.3 Consumo actual y niveles de emisión	722
7.10.3.1 Consumo de materias primas y agua	722
7.10.3.2 Consumo de energía	722
7.10.3.3 Niveles de emisión	724
7.10.3.3.1 Emisión a la atmósfera	724
7.10.3.3.2 Vertidos al agua	724
7.10.3.3.3 Vertidos al agua por el proceso de intercambio de iones	724
7.10.3.3.4 Residuos sólidos	725
7.10.3.4 Otros aspectos medioambientales	725

Págs.

7.10.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	726
7.10.4.1 Proceso en fase húmeda en la producción de zeolitas sintéticas	726
7.10.4.2 Proceso en fase seca en la producción de zeolitas sintéticas	728
7.10.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de zeolitas	729
7.11 Cloruro de calcio	731
7.11.1 Información general	731
7.11.1.1 Introducción	731
7.11.1.2 Aplicaciones del CaCl ₂	731
7.11.1.3 Mercado mundial de cloruro de calcio y potencial de producción	732
7.11.1.4 Calidades de producto de CaCl ₂	733
7.11.2 Procesos de producción aplicados	734
7.11.2.1 Coproducto de producción de carbonato de sodio	734
7.11.2.1.1 Producción de líquido de CaCl ₂ derivado de la producción de carbonato de sodio	735
7.11.2.1.2 Producto de CaCl ₂ sólido derivado de la coproducción de carbonato de sodio	735
7.11.2.1.3 Limitación del mercado de CaCl ₂ coproducido con la producción de carbonato de sodio	737
7.11.2.2 Coproducto de la producción de sales de magnesio	737
7.11.2.2.1 Producción de licor de cloruro de calcio	738
7.11.2.2.2 Producción de cloruro de calcio sólido	739
7.11.2.3 Producción de caliza ácida	740
7.11.2.4 Producción de CaCl ₂ de salmueras naturales	741
7.11.3 Impactos medioambientales y tecnologías de reducción	741
7.11.3.1 Producción mediante procesos de carbonato de sodio u óxido de magnesio	741
7.11.3.2 Producción mediante el proceso de caliza ácida	741
7.11.3.3 Consumo actual y niveles de emisión	742
7.11.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	744
7.11.4.1 Procesos de producción para el CaCl ₂ basada en el efluente de la planta de carbonato de sodio	744
7.11.4.2 Procesos de producción para CaCl ₂ basada en el proceso MgO	746
7.11.4.3 Procesos de producción para CaCl ₂ mediante el proceso de caliza ácida	748
7.11.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de cloruro de calcio	749
7.12 Carbonato de calcio precipitado	751
7.12.1 Información general	751
7.12.1.1 Producto	751
7.12.1.2 Aplicaciones	752
7.12.1.3 Proceso de producción	752
7.12.1.4 Ubicaciones de las instalaciones	753

	<i>Págs.</i>
7.12.1.5 Capacidad de producción en el mundo y en Europa	754
7.12.1.5.1 Capacidad de producción del CCP en las principales regiones del mundo	754
7.12.1.5.2 Capacidad de producción del CCP en la Unión Europea	754
7.12.2 Descripción del proceso	756
7.12.3 Consumo actual y niveles de emisión	758
7.12.3.1 Emisiones a la atmósfera	760
7.12.3.1.1 Captura de CO ₂ en la fase de carbonación	760
7.12.3.1.2 Emisiones de CO ₂ del horno de cal	760
7.12.3.2 Vertidos al agua	761
7.12.3.3 Residuos sólidos	761
7.12.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	761
7.12.4.1 Diseño, configuración y operación de la planta de CCP	762
7.12.4.2 Reducción de residuos sólidos	764
7.12.4.3 Captura de CO ₂ y reducción de las emisiones de CO ₂	765
7.12.4.4 Vertidos al agua	767
7.12.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carbonato de calcio precipitado	768
7.13 Clorato de sodio	769
7.13.1 Información general	769
7.13.1.1 Introducción	769
7.13.1.2 Aplicaciones del clorato de sodio	771
7.13.1.3 Capacidad de producción	771
7.13.1.4 Factores económicos	772
7.13.2 Procesos y técnicas aplicados	772
7.13.2.1 Producción de salmuera	774
7.13.2.2 Purificación de salmuera	774
7.13.2.3 Electrolisis	774
7.13.2.4 Cristalización	775
7.13.2.5 Secado	775
7.13.2.6 Almacenamiento	775
7.13.3 Consumo actual y niveles de emisión	776
7.13.3.1 Consumo general y niveles de emisión	776
7.13.3.2 Entradas, materia prima y consumo energético	776
7.13.3.2.1 Cloruro de sodio	776
7.13.3.2.2 Agua	777
7.13.3.2.3 Energía	778
7.13.3.2.4 Sustancias auxiliares	779
7.13.3.3 Productos y subproductos	780
7.13.3.4 Emisiones del proceso de clorato de sodio	780
7.13.3.4.1 Emisiones a la atmósfera	780
7.13.3.4.2 Vertidos al agua	780
7.13.3.4.3 Residuos sólidos	780
7.13.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	781

	<i>Págs.</i>
7.13.4.1 Bajo consumo de energía	782
7.13.4.2 Utilización elevada de hidrógeno	783
7.13.4.3 Utilización elevada del calor secundario	785
7.13.4.4 Elevado nivel de reciclado	786
7.13.4.5 Bajas emisiones a la atmósfera, agua superficial y agua subterránea	787
7.13.4.5.1 Bajas emisiones a la atmósfera	787
7.13.4.5.2 Bajas emisiones al agua superficial y al agua subterránea	788
7.13.4.6 Baja cantidad de residuos peligrosos	789
7.13.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de clorato de sodio	790
7.14 Perborato de sodio	791
7.14.1 Información general	791
7.14.1.1 Introducción	791
7.14.1.2 Historia de la producción	794
7.14.1.3 Proceso de producción	794
7.14.1.4 Aplicaciones en sectores industriales	795
7.14.1.5 Capacidad de producción	795
7.14.1.6 Aspectos socioeconómicos	795
7.14.2 Procesos industriales empleados	795
7.14.2.1 Química del proceso	796
7.14.2.2 Proceso de producción	796
7.14.2.2.1 Producción de perborato de sodio tetrahidratado	796
7.14.2.2.2 Producción de perborato de sodio monohidratado	797
7.14.3 Consumo actual y niveles de emisión	800
7.14.3.1 Materias primas	800
7.14.3.2 Servicios generales	800
7.14.3.2.1 Vapor	801
7.14.3.2.2 Fluidos refrigerantes	801
7.14.3.2.3 Energía eléctrica	801
7.14.3.2.4 Gas natural	801
7.14.3.2.5 Consumo total de energía	801
7.14.3.3 Emisiones	803
7.14.3.3.1 Emisiones de polvo	803
7.14.3.3.2 Vertidos al agua	803
7.14.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	804
7.14.4.1 Materias primas puras utilizadas para la producción de perborato de sodio	804
7.14.4.2 Producción del producto intermedio (solución de metaborato)	806
7.14.4.3 Purificación de la solución de metaborato/aspecto residual	807
7.14.4.4 Cristalización del perborato tetrahidratado	808
7.14.4.5 Separación de cristales del licor madre	809

	<i>Págs.</i>
7.14.4.6 Secado del perborato de sodio y purificación del aire de escape	810
7.14.4.7 Equilibrio óptimo de agua en el proceso/aguas residuales mínimas	812
7.14.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de perborato de sodio	814
7.15 Percarbonato de sodio	816
7.15.1 Información general	816
7.15.1.1 Introducción	816
7.15.1.2 Historia de la producción	817
7.15.1.3 Procesos de producción	817
7.15.1.4 Aplicaciones en sectores industriales	818
7.15.1.5 Capacidad de producción	818
7.15.1.6 Aspectos socioeconómicos	818
7.15.2 Procesos industriales empleados	819
7.15.2.1 Química del proceso	819
7.15.2.2 Procesos de producción	819
7.15.2.2.1 El proceso de cristalización	819
7.15.2.2.2 El proceso de granulación por pulverización	821
7.15.2.2.3 El proceso de recubrimiento	823
7.15.3 Consumo actual y niveles de emisión	824
7.15.3.1 Materias primas	824
7.15.3.2 Servicios generales	825
7.15.3.2.1 Medios térmicos (vapor y gas natural)	825
7.15.3.2.2 Medios de refrigeración	825
7.15.3.2.3 Energía eléctrica	825
7.15.3.2.4 Consumo total de energía	825
7.15.3.3 Emisiones	826
7.15.3.3.1 Emisiones de polvo	826
7.15.3.3.2 Vertidos al agua	826
7.15.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	827
7.15.4.1 Materias primas utilizadas para la producción de percarbonato de sodio	827
7.15.4.2 Consumo de energía en la producción de percarbonato de sodio	829
7.15.4.3 Purificación del aire de escape	830
7.15.4.4 Minimización de las aguas residuales vertidas desde el proceso	831
7.15.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de percarbonato de sodio	833
7.16 Sulfito de sodio y productos relacionados	834
7.16.1 Información general	834
7.16.1.1 Introducción	834
7.16.1.2 Sustancias químicas	835
7.16.1.3 Información de fondo	836
7.16.1.3.1 Ubicación de la producción europea	836
7.16.1.3.2 Mercados del sulfito	836

	<i>Págs.</i>
7.16.1.3.3 Comercio en la Europa de los 15	837
7.16.2 Procesos industriales empleados	838
7.16.2.1 Introducción	838
7.16.2.2 Procesos primarios	839
7.16.2.2.1 Combustión de azufre	839
7.16.2.2.2 Reacción del dióxido de azufre y los álcalis ..	840
7.16.2.2.3 Centrifugación, secado y embalaje	841
7.16.2.3 Procesos asociados	842
7.16.2.3.1 Almacenamiento y uso de materias primas ..	842
7.16.2.3.2 Técnicas del control del proceso	842
7.16.2.3.3 Técnicas de reducción de aire	843
7.16.2.3.4 Tratamiento de otros residuos	843
7.16.2.3.5 Mediciones de las emisiones y uso de la información	844
7.16.2.3.6 Energía y recuperación de calor	844
7.16.2.3.7 Olor	845
7.16.2.3.8 Desmantelamiento	845
7.16.2.3.9 Gestión, diseño y formación	845
7.16.2.3.10 Técnicas integradas en el proceso	846
7.16.3 Consumo actual y niveles de emisión	846
7.16.3.1 Materia prima y consumo de energía	846
7.16.3.1.1 Materias primas	846
7.16.3.1.2 Agua	847
7.16.3.1.3 Energía	849
7.16.3.2 Emisiones medioambientales primarias	850
7.16.3.3 Cuestiones medioambientales clave	850
7.16.3.3.1 Emisiones a la atmósfera	850
7.16.3.3.2 Vertidos al agua	850
7.16.3.3.3 Residuos sólidos	850
7.16.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	850
7.16.4.1 Minimización de las descargas de compuestos de azufre a la atmósfera	851
7.16.4.2 Tecnologías de reducción para las emisiones de SO ₂ y H ₂ S	852
7.16.4.3 Sistemas de extracción de polvo utilizados en la producción de sulfito de sodio	854
7.16.4.4 Técnicas para minimizar las descargas al agua	855
7.16.4.5 Descargas bajas al suelo producidas por la producción de sulfito de sodio	856
7.16.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de sulfito de sodio y productos relacionados	858
7.17 Óxido de cinc	860
7.17.1 Información general	860
7.17.1.1 Introducción	860
7.17.1.2 Información básica sobre la producción de óxido de cinc	862

	<i>Págs.</i>
7.17.2 Procesos industriales empleados	863
7.17.2.1 Proceso directo	864
7.17.2.2 Proceso indirecto	865
7.17.2.2.1 Electrotérmico	866
7.17.2.2.2 Mufla	867
7.17.2.2.3 Rectificación	867
7.17.2.2.4 Retorta	869
7.17.2.2.5 Horno rotatorio	870
7.17.2.3 Proceso químico húmedo	871
7.17.3 Consumo actual y niveles de emisión	872
7.17.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD	875
7.17.4.1 Proceso directo para la producción de óxido de cinc	876
7.17.4.2 Procesos indirectos utilizados para la producción de óxido de cinc	877
7.17.4.2.1 Proceso electrotérmico	877
7.17.4.2.2 Proceso de mufla	878
7.17.4.2.3 Proceso de rectificación	879
7.17.4.2.4 Proceso de retorta	880
7.17.4.2.5 Proceso de horno rotatorio	881
7.17.4.3 Proceso químico húmedo de la producción de óxido de cinc	882
7.17.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de óxido de cinc	884
8 MEDIDAS DE REDUCCIÓN COMUNES APLICADAS A LA INDUSTRIA DE LOS PRODUCTOS LVIC-S	889
8.1 Observaciones generales	889
8.2 Emisiones a la atmósfera aplicables a los productos LVIC-S	891
8.2.1 Contaminantes habituales de la atmósfera en los procesos LVIC-S	891
8.2.2 Fuentes de emisiones a la atmósfera en la industria de los productos LVIC-S	892
8.2.3 Reducción de contaminantes genéricos emitidos a la atmósfera	894
8.2.3.1 Cloro	895
8.2.3.2 Cloruro de hidrógeno	895
8.2.3.3 Dióxido de azufre	895
8.2.3.4 Óxido de nitrógeno	897
8.2.3.5 Amoniaco	898
8.2.3.6 COV	898
8.2.3.7 Polvo	899
8.2.3.8 Monóxido de carbono	901
8.2.3.9 Dióxido de carbono	902
8.2.4 Medidas para reducir o prevenir escapes a la atmósfera	903
8.2.4.1 Técnicas disponibles para reducir las emisiones a la atmósfera	904
8.3 Vertidos al agua aplicables a los productos LVIC-S	907
8.3.1 Contaminantes habituales del agua en los procesos LVIC-S	907
8.3.2 Fuentes de vertidos al agua en la industria de los LVIC-S	907

	<i>Págs.</i>
8.3.3 Reducción de contaminantes genéricos vertidos al agua	909
8.3.3.1 Cloruros	909
8.3.3.2 Sulfatos	909
8.3.3.3 Fosfatos	909
8.3.3.4 Amoniaco	910
8.3.3.5 Fluoruros	910
8.3.3.6 Metales y metales pesados	910
8.3.3.7 Sustancias inorgánicas	910
8.3.3.8 Materias en suspensión	910
8.3.4 Medidas disponibles para el control de contaminantes en el agua	911
8.3.4.1 Medidas para reducir o prevenir los vertidos al agua	911
8.3.4.2 Minimización de los vertidos de aguas residuales	912
8.3.4.3 Recogida de agua	913
8.3.4.3.1 Agua de proceso	913
8.3.4.3.2 Agua de drenaje del emplazamiento	914
8.3.4.3.3 Agua de enfriamiento	914
8.3.4.4 Sistemas de tratamiento	914
8.3.4.4.1 Tratamiento en la planta	915
8.3.4.4.2 Tratamiento primario	915
8.3.4.4.3 Sistemas secundarios/terciarios	916
8.4 Residuos sólidos aplicables a la industria de LVIC-S	917
8.4.1 Contaminantes del suelo	917
8.4.2 Medidas para reducir o impedir las descargas al agua	918
8.4.3 Control de los residuos en la industria LVIC-S	919
8.5 Otros aspectos medioambientales de interés	920
8.5.1 Vibración	920
8.5.2 Emisiones de ruido	920
8.5.3 Emisiones de calor	920
8.6 Arranque, parada y condiciones de operación anómalas	921
8.6.1 Arranque y parada	921
8.6.2 Condiciones de operación anómalas	921
8.7 Mejora de los resultados medioambientales	922
8.8 Medidas para reducir el impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S	923
8.8.1 Técnicas de gestión para implementar la protección medioambiental integrada	924
8.8.1.1 Compromiso de la alta gerencia	925
8.8.1.2 Organización y responsabilidad	925
8.8.1.3 Mantenimiento	926
8.8.1.4 Control del proceso	927
8.8.1.5 Minimización de los residuos	927
8.8.1.6 Diseño	927
8.8.1.7 Formación	927
8.8.1.8 Finanzas y contabilidad	928
8.8.2 Uso prudente de los recursos	928
8.8.2.1 Materias primas	928

	<i>Págs.</i>
8.8.2.2 Manipulación de productos de valor en emplazamientos integrados o en una única instalación	929
8.8.2.3 Relación entre costes y ubicación	929
8.8.2.4 Agentes de proceso y productos auxiliares	929
8.8.3 Energía y servicios	930
8.8.3.1 Tecnología "pinch"	931
8.9 Instrumentos de gestión medioambiental	932
8.10 Mejores técnicas disponibles para la gestión medioambiental	943
9 TÉCNICAS EMERGENTES EN LA INDUSTRIA DE LOS LVIC-S	947
9.1 Introducción	947
9.2 Carbonato de sodio	947
9.2.1 Integración de una planta de carbonato de sodio con una planta de amoniaco	948
9.2.2 Innovaciones en la sección de carbonación de la planta de carbonato de sodio	949
9.3 Dióxido de titanio	950
9.3.1 Procedimiento del cloruro	951
9.3.2 Procedimiento del sulfato	951
9.3.2.1 Digestión continua	951
9.3.2.2 Calcinación en lecho fluidizado	952
9.3.2.3 Ósmosis de filtrados de ácido débil y fuerte derivados de la prelixiviación y la poslixiviación	952
9.3.2.4 Extracción de disolvente de los sulfatos metálicos de los filtrados de ácido fuerte y débil	952
9.3.2.5 Extracción de disolvente de $TiOSO_4$ y $TiCl_4$ de la solución acuosa	953
9.3.2.6 Proceso hidrometalúrgico - hidrólisis de soluciones de $TiOSO_4$ y $TiCl_4$	953
9.3.3 Instalaciones de acabado para el procedimiento del cloruro y del sulfato	954
9.3.4 Nuevos productos y coproductos	954
9.3.4.1 El intermedio, oxihidrato de titanio	954
9.3.4.2 Sulfato ferroso	954
9.4 Negro de carbono	955
9.4.1 Visión general - técnicas emergentes/ avances futuros	955
9.4.2 Nivel bajo de NO _x en secadores	957
9.5 Sílice amorfa sintética	957
9.6 Fosfatos inorgánicos	957
9.7 Productos de la industria LVIC-S representativos	957
9.7.1 Carburo de silicio	957
9.7.1.1 Técnicas emergentes	957
9.7.1.2 Nuevos desarrollos potenciales en funcionamiento	958
9.7.1.2.1 Horno tradicional	958
9.7.1.2.2 Horno freiland	958

10 OBSERVACIONES FINALES	959
10.1 Antecedentes	959
10.2 Hitos	960
10.3 La reunión final sobre la industria de los productos LVIC-S	962
10.4 Nivel de consenso alcanzado en la reunión final	963
10.5 Recomendaciones para trabajos futuros	964
REFERENCIAS	967
GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS	973
11 ANEXOS	983
11.1 Anexo 1 - Clases básicas de compuestos inorgánicos	983
11.2 Anexo 2 - Operaciones unitarias seleccionadas en la industria de los productos LVIC-S	984
11.2.1 Reducción del tamaño	984
11.2.2 Sedimentación	985
11.2.3 Filtración	985
11.2.4 Secado	986
11.3 Anexo 3 - Buenas Prácticas Medioambientales (BPM) para el empleo de tecnología, diseño de planta, mantenimiento, funcionamiento, protección medioambiental y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S	987
11.3.1 Buenas Prácticas Medioambientales para el empleo de tecnología en la industria de los productos LVIC-S	988
11.3.2 Buenas Prácticas Medioambientales para el diseño de la planta en la industria de los productos LVIC-S	990
11.3.3 Buenas Prácticas Medioambientales para el mantenimiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S	992
11.3.4 Buenas Prácticas Medioambientales para la operación de la marcha de la planta en la industria de los productos LVIC-S	993
11.3.5 Buenas Prácticas Medioambientales para reducir el impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S	996
11.3.6 Buenas Prácticas Medioambientales para el desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S	997

LISTA DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
Figura 1.1: Desglose geográfico de las ventas mundiales de productos químicos	2
Figura 1.2: Descenso en la participación de la Unión Europea en la producción global de productos químicos	3
Figura 1.3: Desglose geográfico de las ventas de la industria química comunitaria	4
Figura 1.4: Desglose de las ventas en la industria química comunitaria por sectores	4
Figura 1.5: Crecimiento de la producción química en la UE, en la industria global y el PIB	6
Figura 1.6: Crecimiento de la producción de la industria química en la Europa de los 15 por sectores	7
Figura 1.7: Consumo de energía de la industria química comunitaria por fuente	8
Figura 1.8: Eficiencia energética en la industria química comunitaria	9
Figura 1.9: Gastos en I+D en la industria química comunitaria	10
Figura 1.10: Emisiones de CO ₂ , consumo de energía y producción en la industria química comunitaria	11
Figura 1.11: Cifras de las emisiones específicas de CO ₂ en la industria química comunitaria	11
Figura 1.12: Emisiones de gases de efecto invernadero en la industria química comunitaria	12
Figura 1.13: Emisiones y rendimiento de la industria química comunitaria ..	12
Figura 1.14: Complejo químico inorgánico con un límite entre plantas de LVIC-S y plantas de SIC.	15
Figura 1.15: Complejo integrado de carbonato de sodio que genera productos de la familia de la sosa.	16
Figura 1.16: Interconexión de las industrias de procesos químicos con las necesidades básicas.	17
Figura 1.17: Distribución de instalaciones de productos LVIC-S fundamentales en toda la Europa de los 25	27
Figura 2.1: Distribución de las plantas de carbonato de sodio dentro y fuera de la Europa de los 25 (proceso Solvay, 2002)	57
Figura 2.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay	63
Figura 2.3: Diagrama de flujo del proceso para la producción de bicarbonato de sodio refinado	99
Figura 2.4: Interrelaciones entre materias primas, productos y residuos en la producción de carbonato de sodio	136
Figura 2.5: Separación de fracción de sólidos gruesos de las aguas residuales de la destilación	142

Figura 3.1:	Tendencia de los precios en el producto básico con pigmento de dióxido de titanio	162
Figura 3.2:	Diagrama de flujo esquemático - procedimiento del cloruro del TiO ₂	167
Figura 3.3:	Principales entradas de materias primas y salidas de producción en el emplazamiento de Greatham en 2002	190
Figura 3.4:	Esquema de diagrama de flujo - producción de dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato	218
Figura 3.5:	Esquema del proceso general de reciclado del ácido sulfúrico - TiO ₂ por la procedimiento del sulfato	226
Figura 3.6:	Principales entradas de materias primas y salidas de producción - Emplazamiento de Grimsby, 2002	245
Figura 3.7:	Emisiones de CO ₂ relacionadas con la producción del TiO ₂ en la planta de Grimsby por el procedimiento del sulfato	246
Figura 3.8:	Carga de sulfato en el efluente líquido procedente de la producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato en la planta de Grimsby	247
Figura 3.9:	Consumo de energía unitario de la producción del TiO ₂ mediante el procedimiento del sulfato en la planta de Grimsby	248
Figura 3.10:	Enfoque integrado en el estudio de la evaluación del ciclo de vida para la producción del TiO ₂	291
Figura 3.11:	Hipótesis del estudio del inventario de evaluación del ciclo de vida sobre la producción del TiO ₂	292
Figura 3.12:	Demanda bruta de energía primaria paso por paso para la producción del pigmento de TiO ₂	295
Figura 3.13:	Emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera analizadas en el estudio de evaluación del ciclo de vida	296
Figura 3.14:	Vertidos de ácidos al agua analizados en el estudio evaluación del ciclo de vida	297
Figura 3.15:	Residuos sólidos generados en toda la cadena de operaciones relativas a la industria de TiO ₂	299
Figura 4.1:	Proceso del negro de horno	320
Figura 4.2:	Máquina de peletización utilizada en el proceso de peletización húmeda.	324
Figure 4.3:	Ejemplo de posible configuración del proceso de negro de horno.	325
Figura 4.4:	Proceso de negro de gas	326
Figura 4.5:	Proceso de negro térmico	328
Figure 4.6:	Equipo para el tratamiento de oxidación de negro de carbono en un lecho fluidizado	331
Figura 4.7:	Relación entre el nivel de azufre en la materia prima y la emisión específica de SO ₂	335
Figura 5.1:	Formas polimórficas de sílice	392
Figura 5.2:	Diferentes formas de sílice amorfa sintética importantes comercialmente.	394
Figura 5.3:	Consumo de sílice amorfa sintética pirogénica en Europa Occidental.	399
Figura 5.4:	Consumo de sílice amorfa sintética precipitada en Europa Occidental	339

	<i>Págs.</i>
Figura 5.5: Consumo de gel de sílice amorfa sintética en Europa Occidental.	400
Figura 5.6: Formación de partículas de sílice amorfa sintética pirogénica	401
Figura 5.7: Procedimientos utilizados para materias primas en la producción de sílice pirogénica.	402
Figura 5.8: Principales unidades de una planta de sílice amorfa sintética pirogénica	402
Figura 5.9: Diagrama de flujo del proceso de una planta de sílice amorfa sintética pirogénica en una subunidad	403
Figura 5.10: Diagrama de flujo para el proceso de producción de sílice precipitada	406
Figura 5.11: Diagrama de flujo para el proceso de producción de gel de sílice.	409
Figura 6.1: Interrelación entre diferentes sectores de la industria de fosfatos inorgánicos	453
Figura 6.2: Rutas y etapas de proceso aplicadas en la producción de STPP	461
Figura 6.3: Esquema del proceso - neutralización y purificación del ácido verde	462
Figura 6.4: Roca de fosfato - principales procesos finales y aplicaciones	489
Figura 6.5: Diagrama de bloques - proceso de fosfato dicálcico (DCP)	492
Figura 6.6: Diagrama de bloques - proceso de fosfato monocálcico (MCP)	493
Figura 6.7: Diagrama de bloques - proceso de fosfato cálcico- magnésico (CaMgP)	495
Figura 6.8: Diagrama de bloques - proceso de fosfato magnésico (MgP)	496
Figura 6.9: Diagrama de bloques - proceso de fosfato de sodio-calcio-magnesio (NaCaMgP)	497
Figura 6.10: Diagrama de bloques - proceso de fosfato dicálcico basado en la ruta del ácido clorhídrico.	500
Figura 7.1: Diagrama de flujo de la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de fluorita en seco	522
Figura 7.2: Diagrama de flujo de un proceso de producción habitual del carburo de calcio	543
Figura 7.3: Diagrama de flujo de la producción de disulfuro de carbono en una instalación de CS ₂ en Colonia, Alemania	560
Figura 7.4: Diagrama de flujo del proceso para la producción del cloruro ferroso	570
Figura 7.5: Diagrama de flujo del proceso - producción de caparrosa	576
Figura 7.6: Diagrama de flujo del proceso - producción de sulfato ferroso monohidratado	580
Figura 7.7: Diagrama de flujo del proceso -FeSO ₄ .7H ₂ O seco y FeSO ₄ .H ₂ O del secado de caparrosa	585
Figura 7.8: Sulfato férrico producido mediante la reacción de sulfato ferroso con ácido nítrico y sulfúrico	590
Figura 7.9: Sulfato férrico producido mediante oxidación directa del sulfato ferroso	591
Figura 7.10: Producción de sulfato férrico seco	592
Figura 7.11: Diagrama de flujo del proceso - producción de sulfato cloruro férrico	600
Figura 7.12: Diagrama de flujo de la producción de pigmento de óxido de hierro	604

Figura 7.13:	Límites del proceso que indican las distintas fases del proceso en la producción del óxido de plomo	614
Figura 7.14:	Preoxidación en un reactor con agitación	616
Figura 7.15:	Preoxidación en un horno rotatorio	617
Figura 7.16:	Oxidación secundaria en un horno discontinuo	618
Figura 7.17:	Oxidación secundaria en un horno tubular	619
Figura 7.18:	Oxidación secundaria en un horno rotatorio	620
Figura 7.19:	Emisiones por la producción del óxido de plomo	624
Figura 7.20:	Ejemplo de un sistema de filtro de tela utilizado en la industria de óxido de plomo	625
Figura 7.21:	Principio del sistema de filtración de tipo cassette	626
Figura 7.22:	Diagrama de flujo de la producción de óxido de magnesio (magnesia calcinada a muerte) en los Países Bajos	641
Figura 7.23:	Diagrama de flujo esquemático para la producción de cuatro grupos distintos de silicatos de sodio	661
Figura 7.24:	Diagrama de fusión del sistema $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	664
Figura 7.25:	Principio de funcionamiento de un horno de cuba	665
Figura 7.26:	Diagrama de flujo de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de cuba	666
Figura 7.27:	Diagrama de flujo de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de solera rotatorio	667
Figura 7.28:	Principio de funcionamiento de un horno de solera rotatorio	668
Figura 7.29:	Recuperación de calor mediante regeneradores	669
Figura 7.30:	Emisiones de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de cuba	670
Figura 7.31:	El principio de recuperación de calor en una instalación de silicato de sodio (horno de solera rotatorio)	673
Figura 7.32:	Emisiones de la producción de silicato de sodio con un horno de solera rotatorio	675
Figura 7.33:	Diagrama simplificado de la producción de carburo de silicio	692
Figura 7.34:	Diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita A	720
Figura 7.35:	Diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita Y	721
Figura 7.36:	Diagrama de flujo del proceso de la producción de varias calidades de CaCl_2	736
Figura 7.37:	Diagrama de flujo del proceso de producción de CaCl_2 mediante el proceso de neutralización de la cal ácida	739
Figura 7.38:	Diagrama de flujo del proceso para la producción de CCP	758
Figura 7.39:	Producción de clorato de sodio - diagrama de flujo	773
Figura 7.40:	Diagrama de flujo que muestra la producción de perborato de sodio tetrahidratado	797
Figura 7.41:	Diagrama de flujo que muestra la producción de perborato de sodio monohidratado	799
Figura 7.42:	Producción del percarbonato de sodio mediante el proceso de cristalización	820
Figura 7.43:	Producción de percarbonato de sodio mediante el proceso de granulación por pulverización	822
Figura 7.44:	Distribución de los sectores del mercado para las sustancias químicas de sulfito en Europa	837

Págs.

Figura 7.45:	Diagrama de flujo para la combustión de azufre para producir dióxido de azufre	839
Figura 7.46:	Principales procesos para la producción de óxido de zinc	863
Figura 7.47:	Diagrama de flujo que muestra la producción de ZnO mediante el proceso directo	865
Figura 7.48:	Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción electrotérmica de ZnO	866
Figura 7.49:	Diagrama de flujo del proceso de la producción de ZnO en hornos de mufla	867
Figura 7.50:	Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso de rectificación	868
Figura 7.51:	Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO en retortas	869
Figura 7.52:	Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción ZnO en hornos rotatorios	870
Figura 7.53:	Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso químico húmedo	871

LISTA DE TABLAS

	<i>Pág.</i>
Tabla 1.1: Lista de las 15 empresas químicas más grandes en la Europa de los 15 clasificadas a escala mundial	5
Tabla 1.2: Criterio para la selección entre las industrias LVIC y SIC	19
Tabla 1.3: Capacidades de los productos LVIC-S fundamentales en la UE ..	25
Tabla 1.4: Procesos unitarios clásicos en la industria de los productos LVIC-S ..	37
Tabla 2.1: Comparativa de las principales regiones productoras de carbonato de sodio (datos aproximados)	47
Tabla 2.2: Capacidad de producción mundial de carbonato de sodio (año de referencia: 2002)	55
Tabla 2.3: Capacidad de carbonato de sodio y productores en Europa (año de referencia: 2002)	56
Tabla 2.4: Costes de fabricación de carbonato de sodio	59
Tabla 2.5: Áreas y operaciones en la planta de carbonato de sodio basadas en el proceso Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004]	62
Tabla 2.6: Salmueras sin refinar y purificada (intervalos de composición habitual)	69
Tabla 2.7: Composición de algunas calizas empleadas en la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25 [107, CEFIC-ESAPA, 2005]	72
Tabla 2.8: Coque para hornos de cal (márgenes habituales de composición)	73
Tabla 2.9: Principales flujos de salida del proceso de carbonato de sodio	75
Tabla 2.10: Metales pesados en las materias primas que se introducen en las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25	77
Tabla 2.11: Principales niveles de entrada y salida del proceso de carbonato de sodio	79
Tabla 2.12: Consumo de materias primas y descarga de efluentes para una instalación de 500 kt/año de carbonato de sodio	80
Tabla 2.13: Agua residual de la destilación	89
Tabla 2.14: Limitaciones de vertidos de aguas residuales originados por la producción de carbonato de sodio en Austria	92
Tabla 2.15: Características de las aguas residuales de la planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania	94
Tabla 2.16: Efluente por la purificación de salmuera (composición habitual)	95
Tabla 2.17: Residuos sólidos del proceso de carbonato de sodio	95
Tabla 2.18: Capacidad mundial anual de bicarbonato de sodio refinado (año de referencia: 2002)	97
Tabla 2.19: Capacidad y productores europeos de carbonato de sodio refinado (año de referencia: 2002)	97
Tabla 2.20: Consumo de bicarbonato de sodio refinado en la Europa de los 15 (año de referencia: 2002)	98

Tabla 2.21:	Gas de ventilación de las columnas de bicarbonación circulada con el gas del horno de cal	100
Tabla 2.22:	Intervalos de consumo de energía en la producción de carbonato de sodio	103
Tabla 2.23:	Gas de ventilación de los hornos de cal después de la limpieza	105
Tabla 2.24:	Composición habitual de gas de la calcinación de la caliza	106
Tabla 2.25:	Gas de ventilación del área de columnas después del lavado	108
Tabla 2.26:	Gas de filtro después del lavado	109
Tabla 2.27:	Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo	121
Tabla 2.28:	Separación de la fracción gruesa de sólidos en el vertido procedente de la destilación	144
Tabla 3.1:	Consumo mundial de pigmentos de TiO ₂ en 1996	157
Tabla 3.2:	Índice anual de crecimiento de empleo del TiO ₂ (porcentaje 1993 - 2000)	158
Tabla 3.3:	Producción mundial de pigmento de TiO ₂	158
Tabla 3.4:	Capacidad de producción mundial del pigmento de TiO ₂ en 1995 por regiones	159
Tabla 3.5:	Capacidades de producción del pigmento de TiO ₂ en la Europa de los 25 (más Noruega) en 2002	159
Tabla 3.6:	Detalles sobre los emplazamientos de la industria de TiO ₂ , incluyendo los costes de capital de las mejoras medioambientales	164
Tabla 3.7:	Componentes en las principales materias primas minerales para la industria del dióxido de titanio	168
Tabla 3.8:	El contenido de TiO ₂ en las principales materias primas	176
Tabla 3.9:	Consumo de cloro	176
Tabla 3.10:	Consumo de coque	176
Tabla 3.11:	Consumo de cal y carbón	177
Tabla 3.12:	Consumo de aceite	177
Tabla 3.13:	Oxígeno puro usado para oxidar el tetracloruro de titanio	178
Tabla 3.14:	Consumo de sólidos abrasivos	178
Tabla 3.15:	Consumo de la solución de sosa cáustica	179
Tabla 3.16:	Consumo energético en la producción del TiO ₂ basada en el procedimiento del cloruro en 1999	180
Tabla 3.17:	Consumo de agua para el procedimiento del cloruro	181
Tabla 3.18:	Emisiones de polvo y NO _x -producción del TiO ₂ mediante el procedimiento del cloruro	182
Tabla 3.19:	Emisiones a la atmósfera derivadas de la cloración - producción del TiO ₂ por el procedimiento del cloruro	182
Tabla 3.20:	Datos sobre emisiones de cloruro de hidrógeno	183
Tabla 3.21:	Emisiones a la atmósfera procedentes del tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos	183
Tabla 3.22:	Emisiones a la atmósfera procedentes de la oxidación	184
Tabla 3.23:	Emisiones de polvo y NO _x , sección de acabado -producción del TiO ₂ por el procedimiento del cloruro	185
Tabla 3.24:	Emisiones de metales al agua - producción del TiO ₂ por el procedimiento del cloruro	186
Tabla 3.25:	Emisiones de ácido clorhídrico y sólidos en suspensión al agua	186

	<i>Págs.</i>
Tabla 3.26: Emisiones de sólidos en suspensión y cloruros al agua - TiO ₂ por el procedimiento del cloruro	187
Tabla 3.27: Residuos enviados al vertedero desde la unidad de cloración ...	188
Tabla 3.28: Niveles de emisión de sólidos procedentes del tratamiento de cloruros metálicos por neutralización o tostado	188
Tabla 3.29: Emisiones de 1999 a 2002 en la instalación de TiO ₂ de Greatham Works por el procedimiento del cloruro	191
Tabla 3.30: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo	193
Tabla 3.31: Sistemas de reducción de gases - producción del TiO ₂ por el procedimiento del cloruro	205
Tabla 3.32: Sistemas de reducción - emisiones de líquidos y sólidos provenientes de las instalaciones de TiO ₂ que utilizan el procedimiento del cloruro	212
Tabla 3.33: Consumo de energía en 1999 en instalaciones de TiO ₂ que funcionan por el procedimiento del cloruro	214
Tabla 3.34: Componentes de las principales materias primas minerales - producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato	216
Tabla 3.35: Empleo de las principales materias primas de titanio ferroso en el procedimiento del sulfato	229
Tabla 3.36: Ácido sulfúrico empleado en la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato	230
Tabla 3.37: Chatarra de hierro empleada	230
Tabla 3.38: Materiales utilizados - sistemas de reducción de vertidos acuosos y sección de acabado	232
Tabla 3.39: Consumo energético en la producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato	233
Tabla 3.40: Consumo energético en la producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato	235
Tabla 3.41: Consumo de agua en la producción del TiO ₂ , por el procedimiento del sulfato	236
Tabla 3.42: Emisiones de polvo y NOx durante la producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato	237
Tabla 3.43: Emisiones gaseosas en la sección de digestión durante la producción del TiO ₂ , por el procedimiento del sulfato	237
Tabla 3.44: Emisiones de hidrógeno durante la etapa de reducción	238
Tabla 3.45: Emisiones gaseosas de la calcinación durante la producción del TiO ₂ , por el procedimiento del sulfato	239
Tabla 3.46: Emisiones de polvo desde la sección de acabado durante la producción del TiO ₂ , por el procedimiento del sulfato	239
Tabla 3.47: Principales vertidos acuosos procedentes de la producción del TiO ₂ basada en el procedimiento del sulfato	241
Tabla 3.48: Residuos vertidos al suelo de los residuos del digestor (para la producción del TiO ₂ por el procedimiento del sulfato)	243
Tabla 3.49: Residuos vertidos al suelo de la neutralización de vertidos acuosos por el procedimiento del sulfato	243
Tabla 3.50: Emisiones anuales detalladas hasta 2002 en la planta de Grimsby por el procedimiento del sulfato	249

Tabla 3.51:	Información desglosada para las técnicas descritas en esta sección.	251
Tabla 3.52:	Resultados/costes de tratamiento de las emisiones gaseosas - digestión, procedimiento del sulfato	268
Tabla 3.53:	Resultados / costes del tratamiento de las emisiones gaseosas - calcinación, procedimiento del sulfato	270
Tabla 3.54:	Métodos utilizados para el tratamiento del efluente líquido, el procedimiento del sulfato	273
Tabla 3.55:	Costes y resultados para el tratamiento del efluente ácido fuerte y débil,	274
Tabla 3.56:	Comparativa de las secciones de separación de las impurezas en los dos procesos	286
Tabla 3.57:	Alternativas de materia prima mineral que se analizaron en el estudio de evaluación del ciclo de vida	293
Tabla 3.58:	Alternativas del procedimiento del sulfato examinadas en el estudio evaluación del ciclo de vida	293
Tabla 3.59:	Otras hipótesis del estudio de evaluación del ciclo de vida sobre la producción del TiO ₂	293
Tabla 3.60:	Alternativas medioambientales en el proceso de la materia prima que se abordan en el estudio evaluación del ciclo de vida	294
Tabla 4.1:	Capacidad de producción del negro de carbono (1996)	312
Tabla 4.2:	Producción del negro de carbono: capacidad, número de plantas y ubicación en Europa [47, InfoMil, 2002]	312
Tabla 4.3:	Principales productores de negro de carbono en el mundo.	313
Tabla 4.4:	Desglose del total de ventas de negro de carbono de acuerdo a los campos de aplicación.	314
Tabla 4.5:	Niveles de azufre permitidos en Norteamérica y Europa en plantas de negro de carbono	318
Tabla 4.6:	Proceso de fabricación y materia prima utilizada para la producción del negro de carbono.	319
Tabla 4.7:	Contaminantes potenciales procedentes del proceso de negro de horno y su origen	334
Tabla 4.8:	Intervalos típicos de la composición de los gases de cola del negro de carbono.	336
Tabla 4.9:	Valores típicos de emisión en plantas de negro de horno	338
Tabla 4.10:	Consumo típico de energía eléctrica total para instalaciones de negro para caucho	342
Tabla 4.11:	Balance energético aproximado para una planta de horno de negro para caucho	342
Tabla 4.12:	Informe desglosada para las técnicas descritas en esta sección	344
Tabla 4.13:	Ventajas y desventajas en las mediciones de reducción primaria de NOx	348
Tabla 4.14:	Contenido en azufre y nitrógeno en la materia prima utilizada en la industria de negro de carbono.	353
Tabla 4.15:	Contenido medio real de azufre en la materia prima al año de tres plantas de negro de carbono.	353

	<i>Págs.</i>
Tabla 4.16: Sistemas de control de la combustión del gas de cola en Europa y en EE.UU.	362
Tabla 4.17: Resumen de los sistemas de combustión de gas de cola en las plantas de negro de carbono en Europa	363
Tabla 4.18: Resumen de los sistemas de combustión de gas de cola en plantas de negro de carbono en los EE.UU.	364
Tabla 4.19: Coste de inversión bruta para antorchas, incineradores, calderas y CHP en la industria de negro de carbono.	365
Tabla 4.20: Características de los filtros de tela.	381
Tabla 4.21: Ventajas e inconvenientes de las técnicas para capturar polvo.	383
Tabla 5.1: Composición de la típica sílice amorfa sintética pirogénica	396
Tabla 5.2: Composición de la típica sílice amorfa sintética precipitada/gel de sílice	396
Tabla 5.3: Cantidades de producción de sílice amorfa sintética en el año 2000	397
Tabla 5.4: Emplazamientos de productores de sílice amorfa sintética por tipo de producto	397
Tabla 5.5: Consumo de materias primas - sílice amorfa sintética pirogénica	416
Tabla 5.6: Consumo energético - sílice amorfa sintética pirogénica	416
Tabla 5.7: Concentraciones de emisión y valores de emisión - sílice amorfa sintética pirogénica	417
Tabla 5.8: Clasificación de residuos - sílice amorfa sintética pirogénica	417
Tabla 5.9: Reciclado de material de embalaje y energía - sílice amorfa sintética pirogénica	418
Tabla 5.10: Demanda de materias primas - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	419
Tabla 5.11: Consumo energético - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	419
Tabla 5.12: Generación de residuos - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	419
Tabla 5.13: Generación de aguas residuales - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	420
Tabla 5.14: Emisiones de polvo - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	421
Tabla 5.15: Volúmenes de emisión típicos - sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice	421
Tabla 5.16: Emisiones provenientes de las unidades de combustión para la producción de sílice precipitada y gel de sílice	421
Tabla 5.17: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo	424
Tabla 5.18: Comparativa de las opciones de reducción de cloro integradas en el proceso	426
Tabla 6.1: Ejemplos de productos técnicos que contienen fósforo	451
Tabla 6.2: Datos de CEFIC de capacidades de fabricación de STPP en Europa Occidental (2004)	454
Tabla 6.3: Aspectos medioambientales - proceso STPP: de ácido verde a solución de ortofosfato	467

Tabla 6.4:	Aspectos medioambientales - proceso STPP: de ácido purificado a solución de ortofosfato	468
Tabla 6.5:	Aspectos medioambientales - proceso STPP: de solución de ortofosfato a STPP seco	468
Tabla 6.6:	Consumo eléctrico en todo el proceso basado en la ruta del ácido verde y la ruta del ácido purificado (de ácido a STPP seco)	469
Tabla 6.7:	Consumo y niveles de emisión - de ácido verde a solución de ortofosfato	469
Tabla 6.8:	Consumo y niveles de emisión - de ácido purificado a solución de ortofosfato	470
Tabla 6.9:	Consumo y niveles de emisión - de solución de ortofosfato a STPP seco	471
Tabla 6.10:	Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo	473
Tabla 6.11:	Técnicas disponibles para la etapa de concentración de la solución de ortofosfato	477
Tabla 6.12:	Características de las técnicas de reducción de emisión utilizadas en las plantas de STPP	480
Tabla 6.13:	Capacidades estimadas de producción total europea de fosfatos para piensos.	491
Tabla 6.14:	Valores de consumo - producción de fosfato dicálcico a partir de la ruta del ácido fosfórico	501
Tabla 6.15:	Valores de emisión - producción de fosfato dicálcico por la ruta de ácido fosfórico	501
Tabla 6.16:	Valores de consumo - producción de fosfato dicálcico, ruta del ácido clorhídrico [65, CEFIC-IFP, 2004]	502
Tabla 6.17:	Valores de emisión - producción de fosfato dicálcico, ruta del ácido clorhídrico [65, CEFIC-IFP, 2004]	502
Tabla 7.1:	Capacidad del fluoruro de aluminio en 2003 por regiones	519
Tabla 7.2:	Consumo de materias primas y portadores de energía	525
Tabla 7.3:	Emisiones a la atmósfera - proceso de producción de AlF_3 de fluorita en seco (2001)	526
Tabla 7.4:	Vertidos al mar - proceso de producción de AlF_3 de fluorita en seco (2001)	526
Tabla 7.5:	Consumo de materia prima y energía en el proceso del ácido fluosilícico en húmedo	527
Tabla 7.6:	Emisiones a la atmósfera desde la planta de AlF_3 utilizando el proceso del ácido fluosilícico en húmedo	528
Tabla 7.7:	Emisiones al agua desde la planta de AlF_3 que utiliza el proceso del ácido fluosilícico en húmedo	528
Tabla 7.8:	Información desglosada para las técnicas descritas en esta sección	529
Tabla 7.9:	Producción mundial del carburo de calcio (kt al año)	539
Tabla 7.10:	Fuentes de emisión y emisiones de polvo habituales de la producción de carburo de calcio	545
Tabla 7.11:	Vertidos de aguas residuales de la producción de carburo de calcio en Austria	546
Tabla 7.12:	Producción mundial de disulfuro de carbono en 1984	557

	<i>Págs.</i>
Tabla 7.13: Productores europeos y capacidad de producción de disulfuro de carbono	559
Tabla 7.14: Principales usos del cloruro ferroso	568
Tabla 7.15: Valores de consumo y emisiones típicos para la producción de cloruro ferroso	571
Tabla 7.16: Principales usos del sulfato ferroso heptahidratado (caparrosa) ..	574
Tabla 7.17: Principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado ..	575
Tabla 7.18: Valores de consumo y emisiones típicos para la producción de caparrosa	576
Tabla 7.19: Principales usos del sulfato ferroso monohidratado	579
Tabla 7.20: Principales productores europeos de sulfato ferroso monohidratado (excluyendo la producción del TiO ₂)	579
Tabla 7.21: Consumo y valores de emisión - producción de sulfato ferroso monohidratado	581
Tabla 7.22: Principales usos del sulfato ferroso monohidratado	583
Tabla 7.23: Principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado/sulfato ferroso monohidratado	584
Tabla 7.24: Consumo y valores de emisión -FeSO ₄ .7H ₂ O seco y FeSO ₄ .H ₂ O ..	586
Tabla 7.25: Principales usos del sulfato férrico	588
Tabla 7.26: Principales productores europeos de sulfato férrico	588
Tabla 7.27: Valores típicos para la producción de sulfato férrico utilizando ácido nítrico y sulfúrico	593
Tabla 7.28: Valores típicos para la producción de sulfato férrico utilizando la oxidación a presión	593
Tabla 7.29: Valores típicos para la conversión de la solución de sulfato férrico en un producto Fe ₂ (SO ₄) ₃ sólido	594
Tabla 7.30: Principales productores europeos de clorosulfato de hierro	599
Tabla 7.31: Valores de consumo y emisiones típicos - producción de clorosulfato de hierro	600
Tabla 7.32: Uso principal del pigmento de óxido de hierro	602
Tabla 7.33: Principal productor europeo de pigmento de óxido de hierro	603
Tabla 7.34: Consumo de energía y agua para toda la instalación de pigmento de óxido de hierro	604
Tabla 7.35: Valores de emisión típicos para la deshidratación de caparrosa ..	604
Tabla 7.36: Valores de emisión típicos para la calcinación	605
Tabla 7.37: Consumo y valores de emisión para la producción de pigmento de óxido de hierro	605
Tabla 7.38: Formas comunes de óxido de plomo	610
Tabla 7.39: Tipos de óxido de plomo más habituales en la Europa de los 15 ..	610
Tabla 7.40: Consumo de plomo en la Europa de los 15 para la producción de pigmentos y otros compuestos	613
Tabla 7.41: Consumo estimado de plomo en la Europa de los 15 para óxidos de plomo del "mercado libre"	613
Tabla 7.42: Principales métodos de tratamiento de residuos sólidos utilizados en la industria de óxido de plomo	627
Tabla 7.43: Consumo de energía por tonelada de plomo de una instalación típica de producción de óxido de plomo	628

	<i>Págs.</i>
Tabla 7.44: Emisiones de CO ₂ por tonelada de plomo	628
Tabla 7.45: Instalaciones europeas para la producción de las diferentes calidades de óxido de magnesio	638
Tabla 7.46: Producción de magnesia durante el año 2000 en el resto del mundo	639
Tabla 7.47: Capacidad de producción (kt/año) de la planta de magnesia en los Países Bajos en 2002	639
Tabla 7.48: Vertidos al agua - concentraciones medias y carga anual media (Países Bajos)	648
Tabla 7.49: Ubicación de las instalaciones de silicato de sodio y de las capacidades en Alemania	657
Tabla 7.50: Vidrios sólidos de silicato de sodio comerciales típicos con una relación molar de SiO ₂ /Na ₂ O ≥2	659
Tabla 7.51: Datos físicos sobre las soluciones de silicato de sodio comercial ..	660
Tabla 7.52: Composición del aire de escape - un emplazamiento con un horno de cuba que utiliza gas natural	671
Tabla 7.53: Concentraciones de las emisiones en gas residual - en emplazamiento con un horno de cuba que utiliza aceite pesado ..	671
Tabla 7.54: Emisiones y concentraciones de contaminantes en el aire de escape - horno de solera rotatorio	676
Tabla 7.55: Entradas y salidas en la producción de vidrio soluble sólido	677
Tabla 7.56: Entradas y salidas en la producción de silicato de sodio mediante el procedimiento hidrotérmico	678
Tabla 7.57: Productores de carburo de silicio en Europa y capacidades evaluadas de las instalaciones de SiC	691
Tabla 7.58: Emisiones específicas del funcionamiento del horno tradicional (empresas noruegas)	697
Tabla 7.59: Emisiones específicas del funcionamiento del horno freiland (empresa neerlandesa)	698
Tabla 7.60: Contenido de azufre en el coque utilizado en las tres instalaciones noruegas (1993-2002) - mostrado como porcentaje	702
Tabla 7.61: Propiedades físicas y químicas de distintos tipos de zeolitas	715
Tabla 7.62: Volúmenes de producción de zeolitas en 2002 por los miembros europeos del CEFIC	716
Tabla 7.63: Demanda de materias primas para la producción de zeolitas sintéticas	723
Tabla 7.64: Consumo de energía en la producción de zeolitas	723
Tabla 7.65: Emisión de partículas de polvo durante la producción de zeolitas	724
Tabla 7.66: Generación de aguas residuales durante la producción de zeolitas	724
Tabla 7.67: Mercado mundial de cloruro de calcio - dividido por zonas geográficas y proceso de producción	733
Tabla 7.68: Mercado europeo de cloruro de calcio según las calidades producidas	733
Tabla 7.69: Calidades de productos de cloruro de calcio	734
Tabla 7.70: Entradas de materias primas y energía para la producción de licor de cloruro de calcio	742
Tabla 7.71: Consumo energético para la producción de cloruro de calcio sólido del líquido concentrado	743

	<i>Págs.</i>
Tabla 7.72: Impactos medioambientales de la producción de licor de cloruro de calcio	743
Tabla 7.73: Impactos medioambientales de la producción de cloruro de calcio sólido	743
Tabla 7.74: Desglose de consumo del CCP en Europa (año de referencia: 2002)	752
Tabla 7.75: Capacidad de producción del CCP en las principales regiones del mundo	754
Tabla 7.76: Capacidad y productores de CCP en la Europa de los 25 (año de referencia: 2003)	755
Tabla 7.77: Principales niveles de entrada y salida en el proceso de producción de CCP	759
Tabla 7.78: Emplazamientos de producción de clorato de sodio en Europa occidental (datos de 2002)	772
Tabla 7.79: Visión general de las entradas y salidas en los procesos de producción del clorato de sodio	777
Tabla 7.80: Empleo de energía eléctrica en la电解sis de clorato de sodio	778
Tabla 7.81: Consumo y uso de sustancias químicas auxiliares en instalaciones de clorato de sodio	779
Tabla 7.82: Aplicaciones del perborato de sodio en sectores industriales	795
Tabla 7.83: Principales materias primas utilizadas en la producción de perborato de sodio tetrahidratado	800
Tabla 7.84: Aplicaciones del percarbonato de sodio para el año 2003	818
Tabla 7.85: Consumo de las principales materias primas en la producción de percarbonato de sodio	824
Tabla 7.86: Sustancias químicas incluidas en esta sección asociadas al sulfito de sodio y a productos relacionados	835
Tabla 7.87: Ubicaciones para la producción europea de sulfito de sodio y productos relacionados	836
Tabla 7.88: Consumo de materias primas en la producción de sulfito de sodio y productos relacionados	847
Tabla 7.89: Equilibrio de energía según el proceso - producción de "sulfitos"	848
Tabla 7.90: Resumen de las emisiones del proceso en la producción de sustancias químicas de "sulfito"	849
Tabla 7.91: Centros de producción de óxido de cinc en la Europa de los 15 ..	862
Tabla 7.92: Emisiones a la atmósfera por una tonelada de ZnO producida por diversos procesos	873
Tabla 7.93: Vertidos específicos al agua por una tonelada de ZnO producida mediante diversos procesos [62, CEFIC-ZOPA, 2004]	873
Tabla 7.94: Emisiones de residuos sólidos por una tonelada de ZnO producida	874
Tabla 7.95: Consumo de energía por tonelada de ZnO	875
Tabla 8.1: Fuentes de emisiones a la atmósfera en la industria de los productos LVIC-S	893
Tabla 8.2: Técnicas para reducir las emisiones de componentes químicos inorgánicos a la atmósfera	905
Tabla 8.3: Técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera en relación con el caudal de gas residual	906
Tabla 8.4: Fuentes de vertidos al agua en la industria de los productos LVIC-S	908

Ámbito de aplicación

El ámbito de aplicación del presente documento se desprende del Anexo I a la Directiva

La industria de la química inorgánica de gran volumen de producción - sólidos y otros productos (LVIC-S) está muy vinculada a las industrias de los cloroálcalis (CAK), a la química orgánica de gran volumen – amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF) y a las especialidades químicas inorgánicas (SIC).

En realidad no existe una industria química inorgánica de gran volumen de producción - sólidos y otros productos (LVIC-S) homogénea y estrictamente definida por lo cual no puede establecerse una separación clara entre los cuatro grupos de la industria química inorgánica indicados arriba. Por tanto, se espera que además de los vínculos obvios, haya también una duplicación del material en los BREFs de estos cuatro grupos de la industria química inorgánica (CAK, LVIC-AAF, LVIC-S, y SIC).

El ámbito de aplicación del presente documento hace referencia, en principio, a las actividades industriales contempladas en los apartados 4.2.d y 4.2.e del Anexo I a la Directiva IPPC (96/61/CE):

4.2. Instalaciones químicas para la producción de productos químicos inorgánicos básicos, tales como:

- (d) sales como el cloruro de amonio, el clorato de potasio, el carbonato de potasio, el carbonato de sodio, los perboratos, el nitrato de plata
- (e) no metales, óxidos metálicos u otros compuestos inorgánicos como el carburo de calcio, el silicio, el carburo de silicio.

El Anexo I de la Directiva IPPC no prevé valores límite para la capacidad de las instalaciones de la industria química, ni tampoco define los conceptos de productos LVIC-S de “gran volumen de producción” “fundamentales” (*cornerstone*) y “representativos” (*selected illustrative*) empleados en este documento. No obstante, para la selección de los procesos tratados en este documento se adoptaron los siguientes criterios:

- Escala e importancia económica de la producción.
- Número de instalaciones y su distribución en los distintos Estados miembros.
- Impacto en el medio ambiente de un determinado sector industrial.
- Conformidad de las actividades industriales con el esquema del anexo I de la directiva.

- Representatividad respecto a una amplia gama de tecnologías utilizadas en la industria LVIC-S.
- Información y datos válidos sobre los productos LVIC-S suficientes para describir las “técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD” y para extraer las conclusiones sobre las MTD aplicables a la fabricación de estos productos.

En este documento, se tratan los productos siguientes:

I. Cinco productos denominados “fundamentales”:

- Carbonato de sodio incluido el bicarbonato de sodio
- Dióxido de titanio (procedimiento del sulfato y procedimiento del cloruro)
- Negro de carbono (para caucho y para especialidades)
- Sílice amorfa sintética (sílice pirogénica, sílice precipitada y gel de sílice)
- Fosfatos inorgánicos (fosfatos para detergentes, alimentos y piensos).

17 productos de los denominados “representativos” (o grupos de productos) se tratan de forma menos detallada.

II. Los 17 productos de los denominados “representativos”:

- Fluoruro de aluminio
- Carburo de calcio
- Disulfuro de carbono
- Cloruro ferroso
- Caparrosa y productos relacionados
- Óxido de plomo
- Compuestos de magnesio
- Silicato de sodio
- Carburo de silicio
- Zeolitas
- Cloruro de calcio
- Carbonato de calcio precipitado
- Clorato de sodio
- Perborato de sodio
- Percarbonato de sodio
- Sulfito de sodio
- Óxido de cinc.

La estructura del presente documento

Debido a la gran cantidad de productos y procesos involucrados, resulta útil describir la estructura del presente documento de la siguiente forma:

Parte preliminar: Resumen, prefacio, ámbito de aplicación del documento
Parte genérica: Capítulo 1 Descripción general de la industria de los productos LVIC-S, su potencial, sus características e interrelaciones
Parte sobre procedimientos: Capítulos 2, 3, 4, 5, y 6 Descripción de cinco procedimientos fundamentales de los productos LVIC-S (Capítulo 3, dos procedimientos TiO ₂)
Parte genérica: Capítulo 7 Descripción de 17 grupos de procesos de los productos LVIC-S representativos en un capítulo
Parte genérica: Capítulo 8 Medidas comunes de reducción aplicadas en la industria de los productos LVIC-S
Parte de técnicas emergentes: Capítulo 9 Técnicas emergentes en la industria de los productos LVIC-S
Parte final: Capítulo 10 Observaciones finales
Parte complementaria: Referencias, glosario y anexos

La parte genérica del presente documento incluida en el Capítulo 1 ilustra la industria química de la Europa de los 15 (y, si los datos están disponibles, también de la Europa de los 25). Desde esta perspectiva, ofrece una visión del potencial, las interrelaciones y la complejidad de la industria europea de los productos LVIC-S, basándose en ejemplos que resultan representativos para los procedimientos de fabricación de los LVIC-S.

La descripción detallada desde el Capítulo 2 hasta el 6 de los cinco grupos fundamentales de procedimiento de los LVIC-S es de gran importancia para ilustrar las características clave de la industria de los productos LVIC-S.

La descripción de los procedimientos representativos de los LVIC-S, presentada en el Capítulo 7, ofrece una visión más detallada de las características de la industria europea de los productos LVIC-S.

El Capítulo 8 contiene información sobre las medidas comunes de reducción aplicadas en la industria de los productos LVIC y consideradas representativas en el sector. También incluye las medidas para reducir el impacto medioambiental de esta industria. Este capítulo contiene además la Sección 8.10 sobre las MTD para la gestión medioambiental.

El Capítulo 9 proporciona información sobre unas pocas técnicas emergentes en la industria de los productos LVIC-S.

Los anexos aportan información complementaria relevante a este sector, en concreto, el Anexo 3, que está estrechamente vinculado con el Capítulo 8, recoge las buenas prácticas medioambientales en la industria de los productos LVIC-S (véase la Sección 11.3).

Debe señalarse que, en comparación con la lista original, el número de productos representativos (grupos de productos) se ha visto reducido de 33 a 17. Esto se debe fundamentalmente al hecho de que la información sobre alguno de estos productos se incluyó previamente en otras secciones del presente documento o aún no se dispone de dicha información. Lo anterior se aplica a los productos LVIC-S enumerados más abajo:

- Fosfatos para alimentos y piensos, tratado en el apartado de LVIC-S “fundamentales” en el Capítulo 6 como fosfatos inorgánicos, junto con fosfatos para detergentes.
- Óxido de hierro y clorosulfato, tratado conjuntamente en la Sección 7.5 sobre caparrosa y productos relacionados.
- Bisulfito sódico y tiosulfato sódico, tratado conjuntamente en la Sección 7.16 sobre sulfito de sodio y productos relacionados
- Clorato de potasio – información no presentada pero en la Sección 7.13 sobre clorato de sodio se ha hecho referencia al producto ($KClO_3$), al procedimiento de electrolisis de salmuera KCl y al impacto medioambiental
- Sulfuro de sodio – información no presentada.

El documento “información complementaria presentada durante el intercambio de información de la industria de los productos LVIC-S”, accesible a través de la página web de EIPPCB, y estrechamente vinculado a este documento, incluye datos e información parciales en menor detalle. Esta información no se pudo utilizar para extraer conclusiones de las MTD para la industria de los productos LVIC-S debido principalmente a que estaba incompleta, inconclusa o se presentó demasiado tarde.

Sin embargo, es importante no perder esta información parcial o incompleta dado que aún puede resultar valiosa para los Grupos de Trabajo (GTT) de los LVIC-S, los Estados miembros, la industria, las empresas y las autoridades reguladoras en la UE, involucrados en el proceso de expedir permisos integrados basados en la Directiva IPPC. Es necesario señalar, no obstante, que este documento no ha sido objeto de una revisión minuciosa y la información incluida en él mismo no ha sido validada o aprobada por el Grupo de Trabajo ni por la Comisión Europea.

La lista de los nueve productos LVIC-S “representativos” abordados en este documento “Información complementaria...” incluye:

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Cloruro de aluminio | (“técnicas que deben tenerse en cuenta...” aún sin desarrollar) |
| 2. Sulfato de aluminio | (“técnicas que deben tenerse en cuenta...” aún sin desarrollar) |
| 3. Compuestos de cromo | (información parcial, está muy incompleta) |
| 4. Cloruro férrico (*) | (“técnicas que deben tenerse en cuenta ...” aún sin desarrollar) |
| 5. Carbonato de potasio | (información parcial, está muy incompleta) |
| 6. Sulfato de sodio | (“técnicas que deben tenerse en cuenta...” para Na_2SO_4 aún sin desarrollar) |
| 7. Cloruro de cinc | (información parcial, está muy incompleta) |
| 8. Sulfato de cinc | (información presentada demasiado tarde) |
| 9. Bisulfato de sodio | (información presentada demasiado tarde). |

(*) el cloruro férrico se añadió posteriormente a la lista original de los 33 productos LVIC-S “representativos”.

El documento “Información complementaria...” también incluye una técnica sobre purificación de ácido fosfórico húmedo no destinado a la fabricación de abonos. Se excluyó esta técnica dado que no se describía en detalle y no estaba claro si era pertinente para los LVIC-S o para el sector LVIC-AAF. Por ejemplo, el ácido fosfórico se purifica normalmente en la planta de producción de ácido, pero no se emplea en la producción de abonos. Por el contrario, el ácido fosfórico purificado se emplea en la producción de fosfatos inorgánicos, pero no se purifica en la planta.

1 Información general sobre la industria de la química inorgánica de gran volumen de producción – sólidos y otros productos (LVIC-S)

1.1 Información general sobre la industria europea de los LVIC-S

Al objeto de presentar una visión de conjunto de la industria europea de los LVIC-S, es necesario ofrecer, en primer lugar, una descripción general de la industria química europea. En la Sección 1 se estudia la industria química europea haciendo referencia, en principio, al sector de la industria química en la Europa de los 15.

1.1.1 La industria química europea

La industria química comunitaria en conjunto es un sector dinámico de la economía europea que, por término medio, tiene un índice de crecimiento que es un 50% superior al de la economía comunitaria. La industria química comunitaria también tiene un índice de crecimiento aproximado del 75% por encima de la media de toda la industria [9, CEFIC, 2004].

Sin embargo, el dinamismo de la industria química no sólo se debe a su capacidad de crecimiento, sino también al rápido cambio tecnológico, que es una de las características más destacadas del sector.

La naturaleza de los procesos químicos y la gama de productos químicos están sujetas a continuos cambios. En consecuencia, el gasto en I+DT convierte a la industria química en uno de los sectores industriales con mayor capacidad para la investigación.

La producción de la industria química abarca una amplia gama de productos químicos y abastece virtualmente a todos los sectores de la economía.

El grado en que los procesos y los productos químicos penetran en otros sectores de la economía pone de manifiesto la importancia que posee la industria química en el desarrollo económico.

La industria química comunitaria, con un buen grado de desarrollo es, al mismo tiempo, su propio proveedor y su principal cliente. Esto se debe a las cadenas de tratamiento que implican numerosas etapas intermedias en la transformación de productos químicos.

Un mercado interno muy amplio y un elevado nivel de producción orientada a la exportación favorecen el desarrollo de la industria química comunitaria.

En concreto, la fabricación de compuestos químicos de gran volumen de producción en un mercado altamente competitivo no sólo está sujeta a la economía de escala (producción de compuestos químicos en grandes cantidades con un bajo coste debido a la escala de capacidades aplicada), sino que también es mucho más eficiente en complejos industriales altamente integrados que en instalaciones aisladas.

En las siguientes secciones se ilustran los rasgos más característicos de la industria química de la Europa de los 15 [9, CEFIC, 2004]. La información facilitada en la Sección 1.1.1.1 se ha extraído de la página web del CEFIC. Dado que se modifica cada año, es aconsejable visitar la página web del CEFIC para encontrar información actualizada (<http://www.cefic.org/factsandfigures/>).

1.1.1.1 PERFIL DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

El desglose geográfico de las ventas mundiales de productos químicos mostradas en la Figura 1.1 más abajo indica que la producción mundial de productos químicos en 2002 ascendió a 1.841.000 millones de euros. De este total, la Europa de los 15 registró el 28,6 % de las ventas de productos químicos por un valor de 527.000 millones de euros.

El resto de Europa (incluyendo Suiza, Noruega, Centroeuropa, Europa del Este y Turquía) con unas ventas de productos químicos por un valor de 106.000 millones de euros supuso el 5,7 % del total.

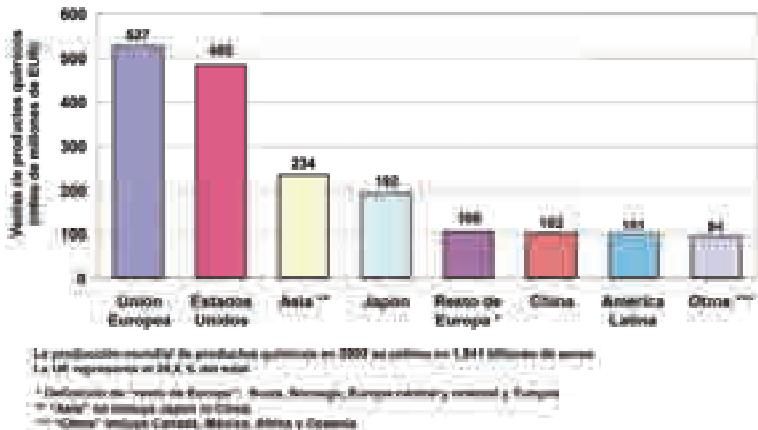


Figura 1.1: Desglose geográfico de las ventas mundiales de productos químicos [9, CEFIC, 2004]

No obstante, si tenemos en cuenta la situación a largo plazo del CEFIC, se prevé que para el año 2015 la industria química europea pierda su liderazgo global [103, CEFIC, 2004], [104, CEFIC, 2004].

Tal y como se muestra en la Figura 1.2, la participación de la Unión Europea en la producción global de productos químicos está experimentando un descenso significativo y ha pasado de un 32 % en 1992 y un 28% en 2002 a una previsión del 23 % (situación optimista) o del 16 % (situación pesimista) para 2015. Estos datos reflejan, en gran parte, el surgimiento de Asia como potencia económica.

El que la Unión Europea logre mantener una participación significativa en el mercado global de productos químicos para 2015 dependerá, en gran medida, de que la industria y las autoridades europeas actúen conjuntamente para emprender las medidas adecuadas [103, CEFIC, 2004].

La Figura 1.3 muestra el desglose geográfico de las ventas de la industria química comunitaria en 2002 (que ascienden a 527.000 millones de euros).

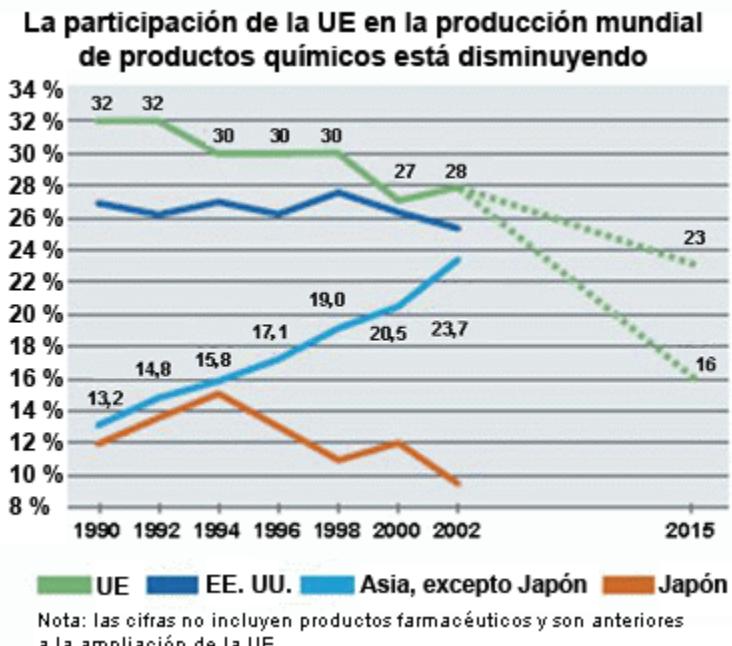


Figura 1.2: Descenso en la participación de la Unión Europea en la producción global de productos químicos [103, CEFIC, 2004]

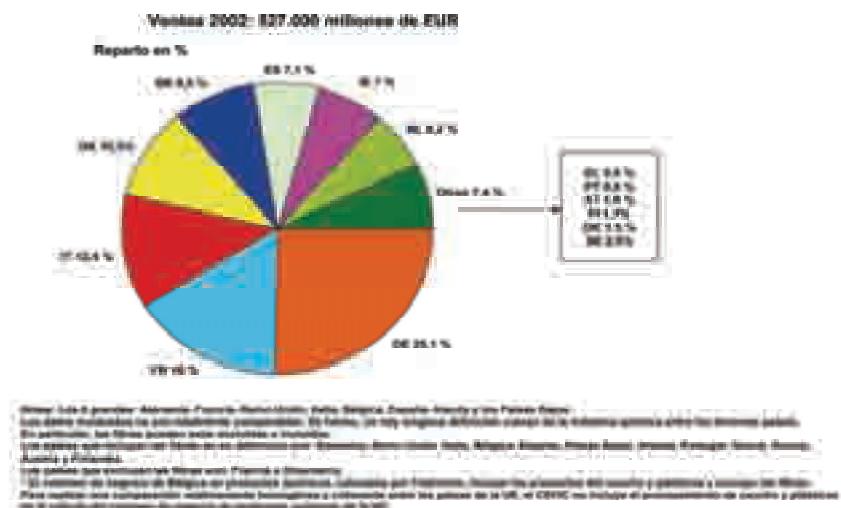


Figura 1.3: Desglose geográfico de las ventas de la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004]

Por el contrario, en la Figura 1.4 se presenta el desglose de las ventas de la industria química comunitaria en 2002 por sectores. La participación en las ventas fue la siguiente: productos químicos básicos: 37,7 %, productos químicos finos y especiales: 28,8%, productos farmacéuticos 23,3 % y productos químicos para el consumidor: 10,2 %.

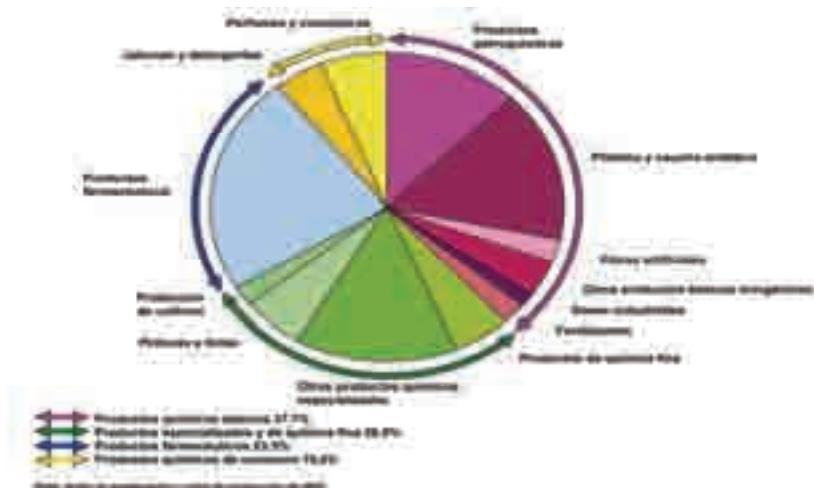


Figura 1.4: Desglose de las ventas en la industria química comunitaria por sectores [9, CEFIC, 2004]

El análisis del número de empresas, el valor añadido y el empleo en la Unión Europea indican que, a pesar de que el número de grandes empresas (500 trabajadores o más) es limitado (únicamente el 2 % del número total de empresas), el valor añadido y el empleo en grandes empresas domina en este grupo (aprox. 55% de valor añadido y 54 % de empleo).

Si analizamos las 30 empresas químicas más importantes del mundo (en términos de ventas en 2002), se puede observar que en esta lista aparecen 15 empresas con sede en la Unión Europea (con un total de ventas de 194.000 millones de euros y con una participación en las ventas mundiales de productos químicos del 15%). Esto refleja que las empresas químicas más grandes, gestionadas en complejos industriales integrados, utilizan la economía de escala en sus instalaciones.

Tal y como se muestra en la Tabla 1.1, de las 30 empresas químicas más importantes del mundo, las empresas más grandes con sede social en la Unión Europea en términos de ventas mundiales en 2002 son:

Lista de clasificación UE-15	Lista de clasificación mundial	Empresas químicas con sede en la UE-15	Ventas mundiales en 2002 (en millones de euros)
1	1	BASF	32216
2	2	Bayer	29624
3	6	Atofina	19672
4	8	Akzo Nobel	14002
5	9	BP	13236
6	10	Shell	12160
7	11	Degussa	11765
8	13	ICI	9740
9	17	Linde	8726
10	22	Solvay	7918
11	23	Air Liquide	7900
12	24	Merck KgaA	7473
13	28	DSM	6665
14	29	Rhodia	6617
15	30	Basell	6500

Tabla 1.1: Lista de las 15 empresas químicas más grandes en la Europa de los 15 clasificadas a escala mundial [9, CEFIC, 2004]

La anterior lista con las 15 empresas químicas más grandes de la Europa de los 15, clasificadas a escala mundial, muestra el gran potencial industrial del sector de la industria química comunitaria. De hecho, las tres mayores empresas con sede en los EE.UU. (Dow Chemical, Du Pont y Exxon Mobil) son más pequeñas que BASF y Bayer con sede en la Unión Europea y sólo son más grandes que

Atofina (la tercera empresa más grande de la UE), clasificada en el sexto lugar en la lista de las 30 empresas químicas más importantes del mundo.

1.1.1.2 COMERCIO INTERNACIONAL

La participación por regiones estimada para 2002 en el comercio mundial de productos químicos pone de manifiesto el liderazgo de la Unión Europea en todo el mundo. La participación de la Unión Europea en las exportaciones mundiales asciende al 55,3% y la participación en importaciones supone un 45,6 %. Estas participaciones son tres veces mayores que las de Norteamérica y seis veces más que las del resto de Europa.

El balance comunitario del comercio de productos químicos en 2002 entre las exportaciones extracomunitarias y las importaciones extracomunitarias (excluyendo el comercio intracomunitario) ascendió a 70.000 millones de euros.

1.1.1.3 CRECIMIENTO DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

El índice medio de crecimiento entre 1992 y 2002 (en términos de valor, % anual) en la producción química comunitaria (4,7 %), las exportaciones (11,4 %) y las importaciones (10,1 %), confirman la fortaleza de la industria química en la Unión Europea.

Esto se puede observar en la Figura 1.5 donde se compara el índice medio de crecimiento del volumen de producción de la industria química (3,3 %) con el de la industria global (1,8%) y el PIB (1,9 %) entre 1992 y 2002.

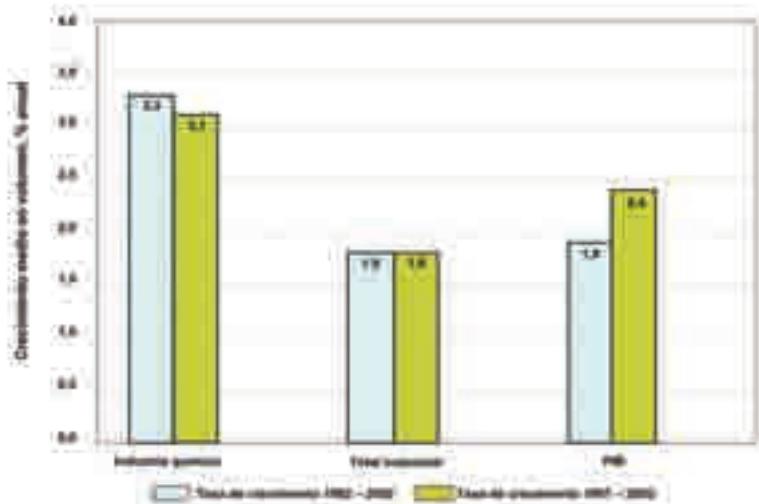


Figura 1.5: Crecimiento de la producción química en la UE, en la industria global y el PIB [9, CEFIC, 2004]

Si se compara el crecimiento de la producción de 1997 a 2002 de la industria química comunitaria (3,1 %) por sectores, el sector farmacéutico es el líder (6,2 %). Los productos químicos finos y especiales representan el 2,5 % y los productos químicos para el consumidor el 2 % pero el crecimiento de la producción del sector de productos inorgánicos básicos es el menos dinámico (0,2 %). En la Figura 0.6 se presenta el desglose por sectores relativo al crecimiento de la producción de la industria química comunitaria de 1997 a 2002.



Figura 1.6: Crecimiento de la producción de la industria química en la Europa de los 15 por sectores [9, CEFIC, 2004]

Si se analiza la comparativa de producción del índice de crecimiento internacional de 1997 a 2002 con el índice de crecimiento de la industria global, los Países Bajos, Reino Unido y Bélgica son los líderes ya que se caracterizan por tener las distancias más amplias entre estos índices de crecimiento.

La comparativa internacional del crecimiento de la producción de la industria química entre 1992 y 2002 obtiene los siguientes valores de crecimiento medio anual: UE (3,3 %), EE.UU. (2 %) y Japón (1,4 %).

1.1.1.4 COSTES Y PRECIOS

La estructura de costes de la industria química comunitaria se explica en detalle en [9, CEFIC, 2004].

El crecimiento de los precios generales al consumo, en el periodo de 1990 a 2002, ascendieron en la Unión Europea hasta el 140 frente a los precios de los productores químicos que se incrementaron únicamente hasta el 111 (1990 = 100).

Por el contrario, si se compara el coste de la mano de obra por empleado y la productividad en la industria química comunitaria, durante el periodo de 1990 a 2002 (1990 = 100), el índice del coste de la mano de obra creció hasta el 164 y el de la productividad hasta el 160 manteniendo así el índice del coste unitario de la mano de obra a un nivel del 103.

1.1.1.5 ENERGÍA

En la Figura 1.7 se muestra el consumo energético de la industria química comunitaria por fuente.

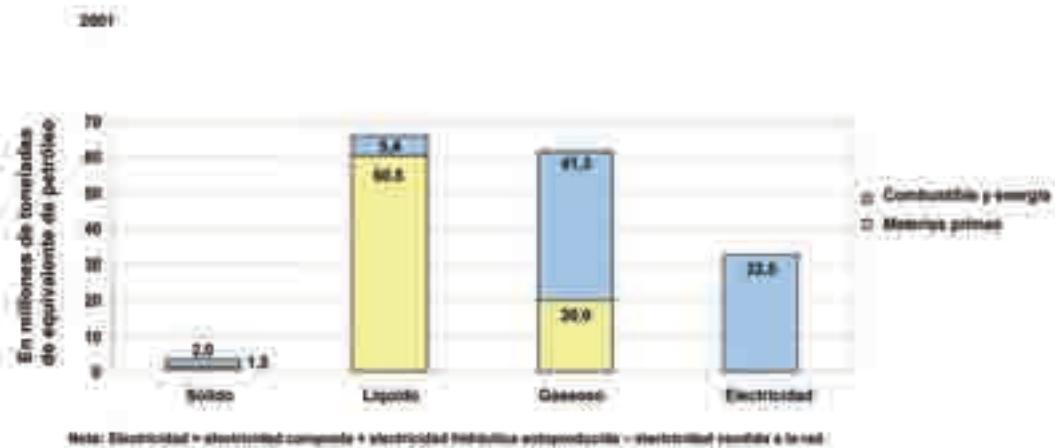


Figura 1.7: Consumo de energía de la industria química comunitaria por fuente [9, CEFIC, 2004]

Las fuentes líquidas de energía (seguidas de las fuentes gaseosas) se usan principalmente como materia prima en el sector de la industria química comunitaria, mientras que las fuentes gaseosas de energía y electricidad son las principales fuentes de combustible y potencia.

En la Figura 1.8 se muestra la eficiencia energética en la industria química comunitaria durante los años 1975 – 2001. El precio máximo del petróleo en 1980 (índice de 1980 = 100) se toma como base para comparar la eficiencia energética (entendida en este caso como consumo energético por unidad de producción).

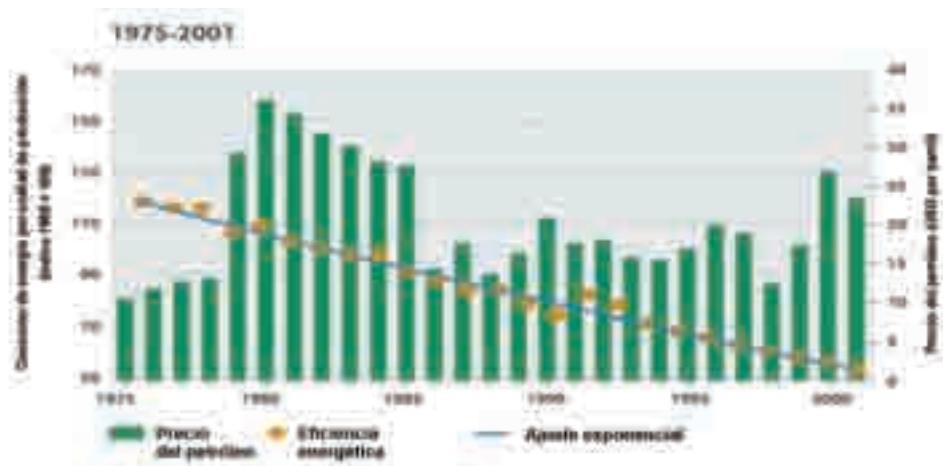


Figura 1.8: Eficiencia energética en la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004]

El avance efectuado por la industria química comunitaria, en el uso más eficiente de la energía, no habría sido posible sin las inversiones necesarias para lograr estos resultados.

1.1.1.6 EMPLEO

Si se comparan los índices de producción y empleo de 1990 (índice de 1990 = 100) con los de 2002 (144 para la producción y 84 para el empleo), se puede estimar que el avance logrado por la industria química comunitaria se debe al aumento de la productividad y a la racionalización del empleo.

Este avance también se ha visto impulsado por los costes de personal relativamente altos en la industria química comunitaria que, por término medio, son mucho más elevados que los de otros sectores manufactureros.

1.1.1.7 INVERSIÓN E I+D

En el periodo entre 1992 y 2002, la industria química comunitaria gastó una media aproximada de entre 20.000 y 25.000 millones de euros de capital por año. La relación entre inversiones y ventas en 1992 alcanzó el 6,5%, y en 2002 (con la inversión de 25.000 millones de euros) aún llegaba al 5%. En la Figura 1.9 se muestra el gasto de la industria química en I+D en relación con las ventas.

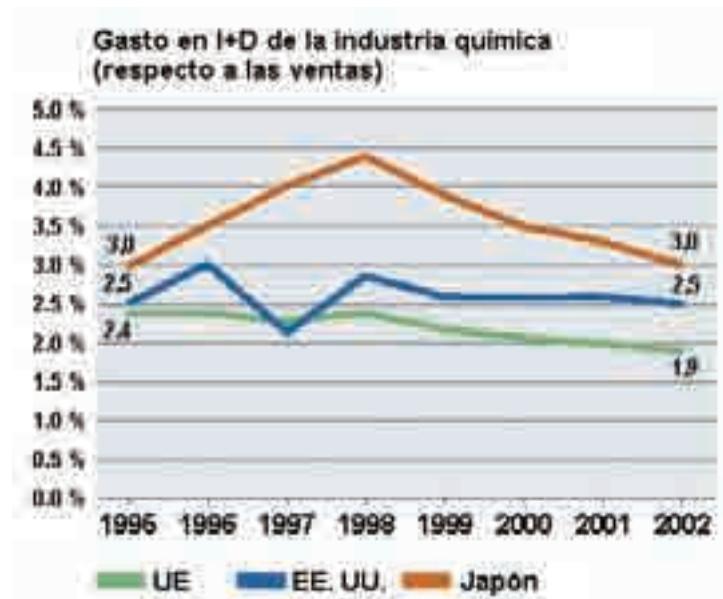


Figura 1.9: Gastos en I+D en la industria química comunitaria [103, CEFIC, 2004]

Los gastos en investigación y desarrollo de la industria química comunitaria alcanzan el 2,4 % en 1995 y el 1,9 % en 2002, mientras que en otras regiones la situación durante ese mismo periodo es desfavorable (Japón 3,0% y EE.UU. 2,5%). Al mismo tiempo, el número de estudiantes que se licenciaron en disciplinas relacionadas con el sector químico fue descendiendo rápidamente [103, CEFIC, 2004].

1.1.1.8 DESARROLLO SOSTENIBLE

A continuación se muestran cuatro indicadores clave del desarrollo sostenible en la industria química comunitaria:

1. En la Figura 1.10 se observan las emisiones de CO₂, el consumo de energía y la producción.

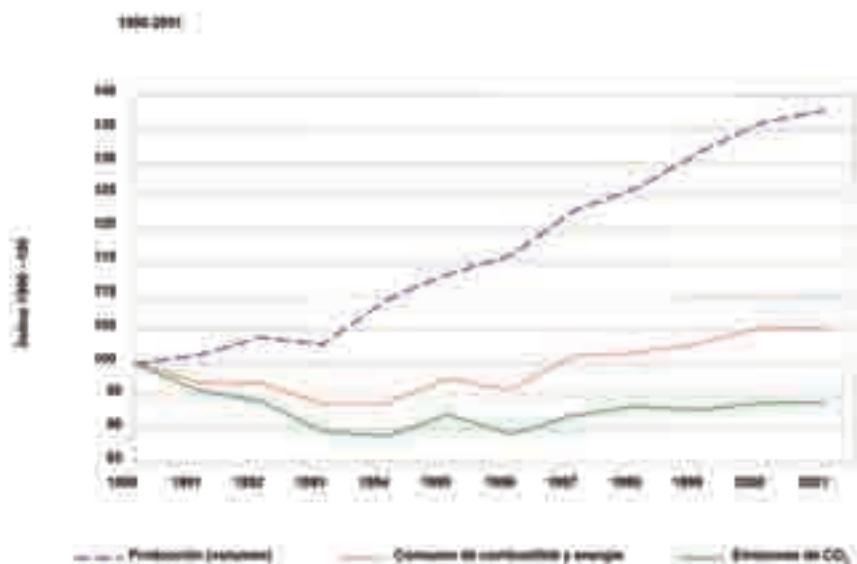


Figura 1.10: Emisiones de CO₂, consumo de energía y producción en la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004]

2. En la Figura 1.11 se muestran las emisiones de CO₂ por unidad de consumo de energía y por unidad de producción.

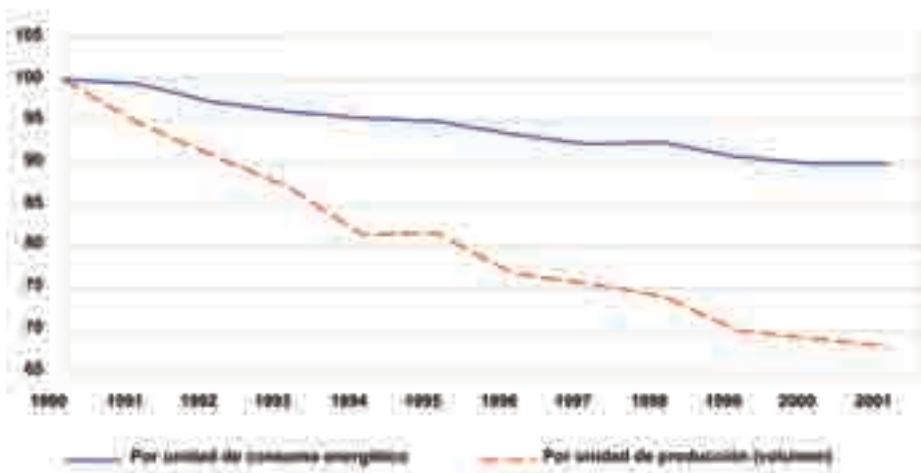


Figura 1.11: Cifras de las emisiones específicas de CO₂ en la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004]

3. En la Figura 1.12 se presentan los objetivos de las emisiones de gases de efecto invernadero para 2010

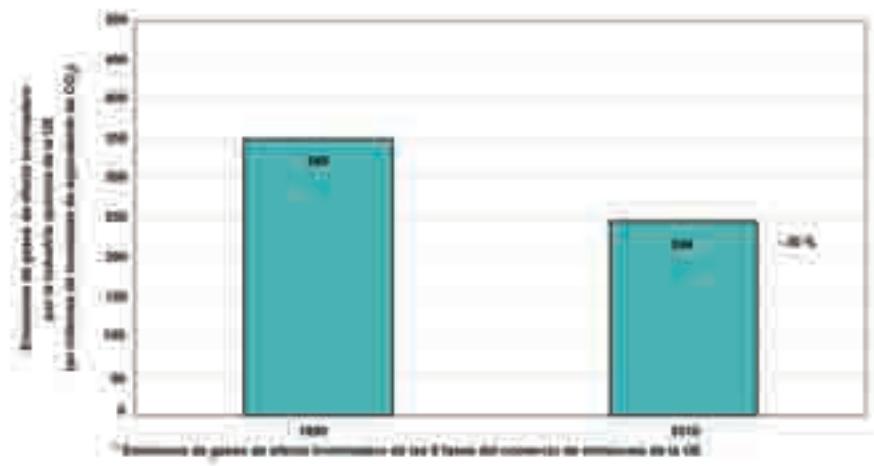


Figura 1.12: Emisiones de gases de efecto invernadero en la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004]

4. En la Figura 1.13 se muestran los vertidos al agua y las emisiones a la atmósfera y el rendimiento en 2001.

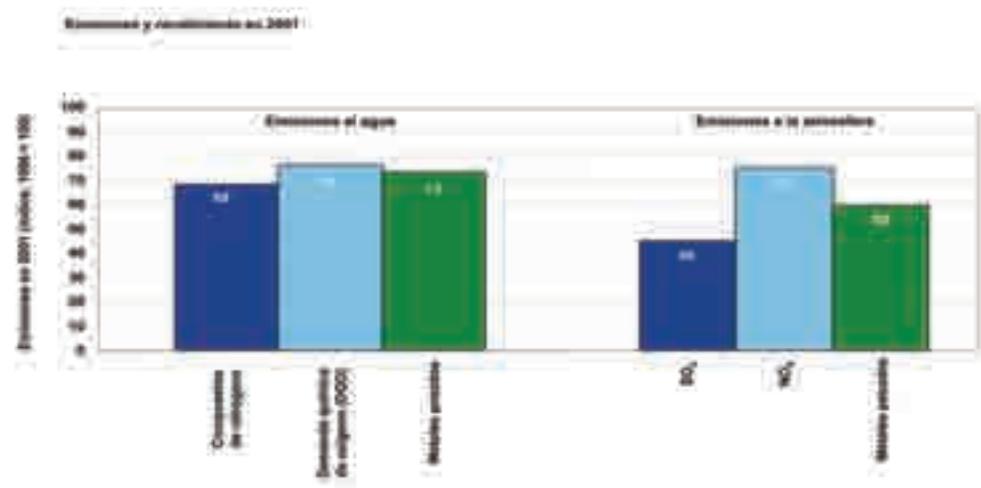


Figura 1.13: Emisiones y rendimiento de la industria química comunitaria. [9, CEFIC, 2004]

1.1.2 Compuestos inorgánicos

En los diccionarios más prestigiosos el término “inorgánico” se aplica a los compuestos químicos que no contienen carbono. Sin embargo, en este documento no podemos aplicar una definición tan rigurosa ya que existen muchos compuestos químicos inorgánicos habituales que contienen carbono. A continuación se citan algunos de los compuestos que se incluyen en este documento:

- negro de carbono (C)
- carburo de calcio (CaC_2)
- carbonato de calcio (CaCO_3)
- disulfuro de carbono (CS_2)
- carburo de silicio (SiC)
- carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- bicarbonato de sodio (NaHCO_3)
- percarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$).

En el Anexo I – Tipos básicos de compuestos inorgánicos [27, N.L. Glinka, 1981], se presenta una breve descripción de los compuestos inorgánicos centrándose, en concreto, en las sales y los ácidos inorgánicos que se derivan de dichos compuestos y que son los más característicos de la industria de los productos LVIC-S (consúltese también el Glosario de términos y abreviaturas). La información incluida a continuación complementa esta breve descripción.

El campo de la industria química se subdivide, en líneas generales, en química inorgánica y química orgánica. La química inorgánica aborda todos los elementos de la tabla periódica; la química orgánica está restringida al carbono en su asociación con un número limitado de otros elementos.

Cabe destacar que, a pesar del número limitado de elementos implicados en la química orgánica, a finales de 1996, se contabilizaban 16 millones de compuestos orgánicos conocidos frente a tan sólo 1 – 2 millones de compuestos inorgánicos.

Las fuentes naturales de la fabricación industrial de productos inorgánicos son numerosas y abarcan desde el aire y el agua hasta el azufre, los fosfatos, las sales minerales, los óxidos metálicos y diversos minerales inorgánicos. A diferencia de la base diversificada de materias primas inorgánicas, la fabricación de productos químicos inorgánicos necesita normalmente sólo unas pocas etapas de funcionamiento. Sin embargo, la producción de productos químicos orgánicos se efectúa con frecuencia en operaciones de varias etapas [71, CITEPA, 1997], [13, EIPPCB, 2000].

1.1.3 Características de la industria de los productos LVIC-S

Las características más importantes de la industria de los productos LVIC-S se citan en los siguientes 11 puntos:

1. El nivel de capacidad es de mediano a grande y tiene importantes salidas de producción de productos básicos desde la planta, que incluyen desde capacidades de aproximadamente 5 kt hasta 500 kt por año y por planta.

Por ejemplo, la producción de carbonato de sodio según el proceso Solvay tiene una capacidad media de unos 500 kt por año que oscila de 160 kt hasta 1200 kt por año.

2. En la mayoría de los casos, salvo algunas excepciones, los procesos desarrollados y las instalaciones más antiguas con una posibilidad limitada de implantar cambios en los procesos más conocidos, todavía poseen cierto grado de libertad a la hora de efectuar cambios en las operaciones unitarias (p. ej. cristalización, filtración, secado) aplicadas y empleadas para la protección medioambiental (p. ej. extracción de polvo).

Por ejemplo, los procesos de producción de compuestos químicos inorgánicos sólidos y sales.

3. Uso intensivo de capital muy sujeto a las economías de escala, tanto en términos de inversión específica para un producto inorgánico concreto como para un complejo de producción de productos LVIC-S.

Por ejemplo, la producción de dióxido de titanio por los procedimientos del sulfato y del cloruro.

4. Elevadas exigencias energéticas para ciertos productos y exigencias energéticas relativamente elevadas en la fábrica; esto implica un suministro energético desde una planta asociada de producción de energía.

Por ejemplo, la producción de carburo de calcio.

5. Importante infraestructura para un complejo químico inorgánico típico. Esta infraestructura incluye: suministro de energía, suministro de materias primas, comprobación de la calidad (propiedades físicas y pureza química) y preparación, procesos de síntesis de productos químicos inorgánicos, purificación de productos, almacenamiento y manipulación de productos, así como unidades de protección medioambiental y de eliminación de residuos – véase la Figura 1.14.

Por ejemplo, un complejo químico inorgánico para la producción de ácido fosfórico puro, fosfatos para piensos y tripolifosfato sódico para detergentes.

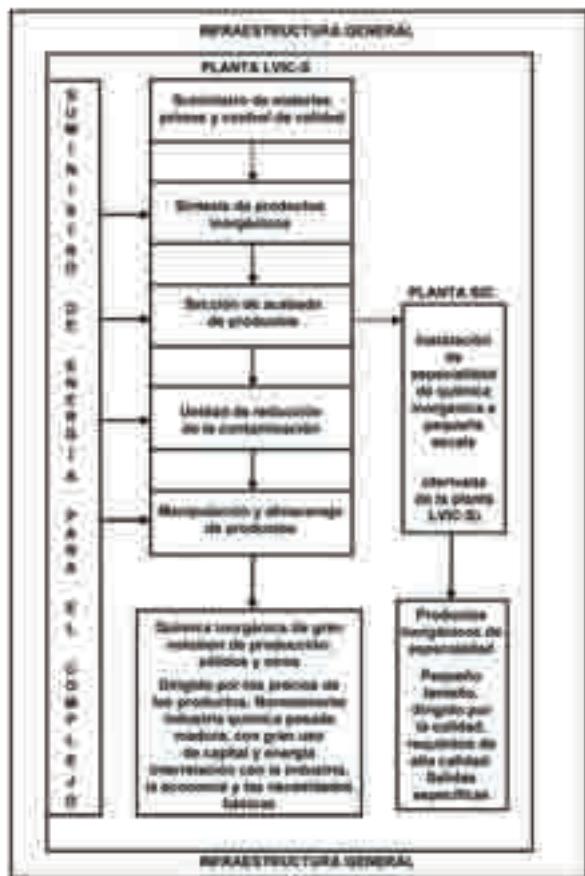


Figura 1.14: Complejo químico inorgánico con un límite entre plantas de LVIC-S y plantas de SIC. Basado en [6, CEFIC, 2002]

6. Cadenas diversificadas de procesos de producción empleadas conjuntamente en complejos integrados de química inorgánica, lo que permite una heterogeneidad de productos y una viabilidad de la producción. Esto queda sujeto a un enfoque integrado y a que se obtengan salidas económicas para subproductos.

Por ejemplo, un complejo integrado de carbonato de sodio que genera productos de la familia de la sosa tal y como se ilustra en la Figura 1.15.

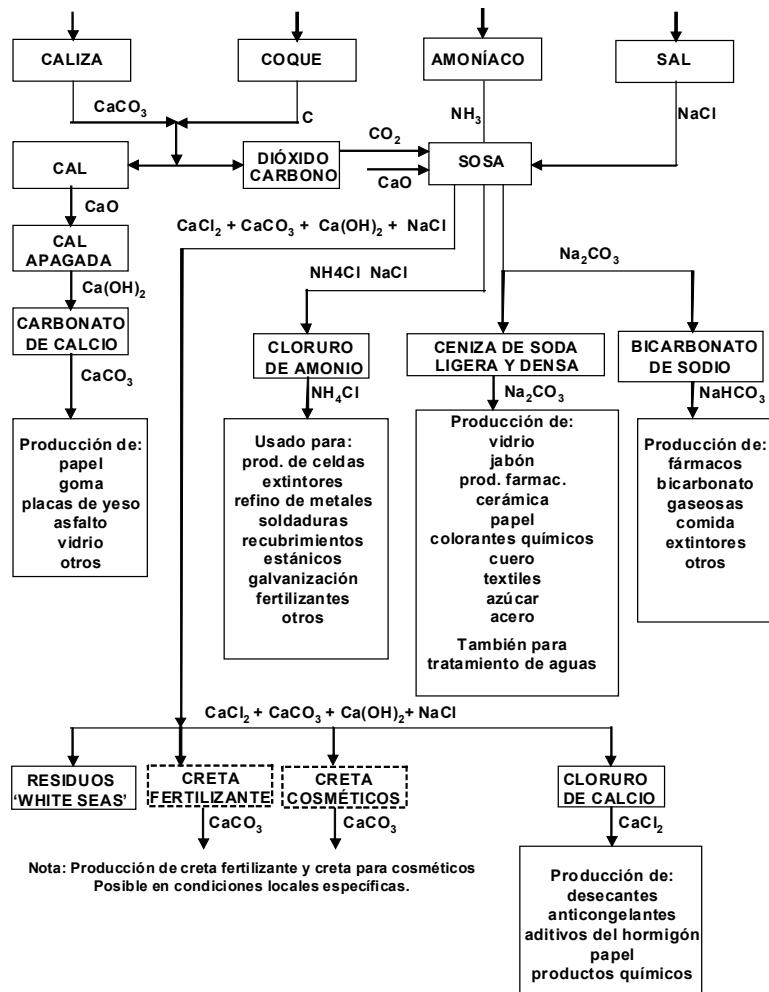
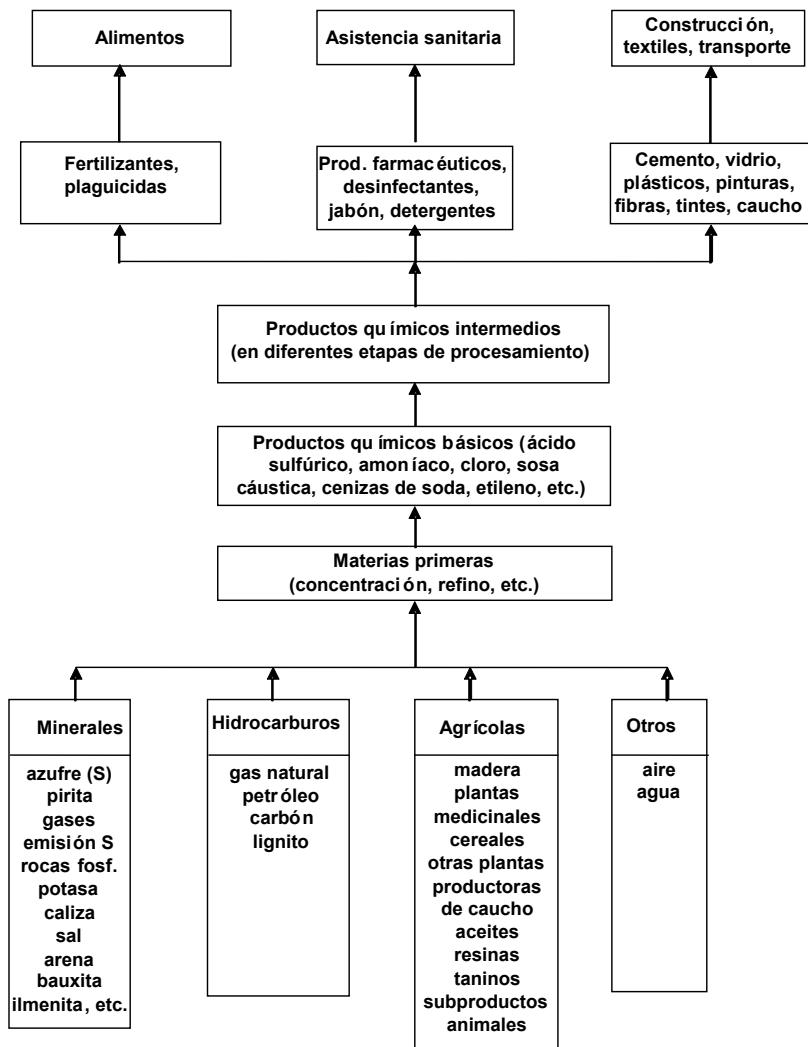


Figura 1.15: Complejo integrado de carbonato de sodio que genera productos de la familia de la sosa. Basado en [82, UNIDO, 1988]

7. Estrechas conexiones anteriores de los productos químicos inorgánicos de gran volumen con los minerales inorgánicos y las materias primas básicas inorgánicas. Estrechos vínculos posteriores con las industrias químicas y otros sectores de la economía – véase la Figura 1.16.



**Figura 1.16: Interconexión de las industrias de procesos químicos con las necesidades básicas.
Basado en [28, UNIDO, 1982]**

8. Hay que señalar que, en ciertos casos, también se aplican a la industria de los productos LVIC-S algunos de los criterios característicos del sector químico tales como procesos alternativos y materias primas alternativas para la

producción del mismo producto (p. ej. negro de carbono, fluoruro de aluminio), así como tecnología compleja, que implica procesos en diversas etapas (p. ej. dióxido de titanio).

9. Otras características de la industria de los productos LVIC-S incluyen, entre otros aspectos, lo siguiente:

- la elevada pureza de las materias primas tiene una importancia capital a la hora de obtener la pureza requerida del producto final y de reducir las posibles emisiones. Esto se consigue mediante un enfoque integrado a la cadena de etapas que implica la extracción, la preparación y el pretratamiento de minerales, antes de que las materias primas se empleen en la industria de los productos LVIC-S.
- muchas reacciones tienen lugar a elevadas temperaturas, en varios casos por encima de 800 °C y en unos pocos casos a más de 2.000 °C (p. ej. carburo de calcio, carburo de silicio). A menudo, se emplea el carbono (p. ej. carbón, coque, carbón vegetal) como agente reductor.
- muchos productos LVIC-S se obtienen mediante su cristalización a partir de una solución acuosa y mediante el posterior secado para eliminar el agua libre y/o combinada (p. ej. bicarbonato de sodio, cloruro de calcio, carbonato de calcio precipitado).
- las instalaciones de LVIC-S están equipadas normalmente con sistemas de almacenamiento y manipulación de sustancias sólidas. Aunque se emplean técnicas variadas, el potencial de emisiones de polvo es común.

10. Una de las características distintivas de las instalaciones de LVIC-S es su conexión con las instalaciones de especialidades químicas inorgánicas (SIC). Las instalaciones SIC a pequeña escala son, a menudo, ramificaciones de instalaciones de LVIC-S. El límite normalmente se suele localizar en la sección de purificación del producto de una instalación de LVIC-S, ya que la parte de productos finales normalmente supera el 95% para productos básicos inorgánicos de gran volumen y se sitúa por debajo del 5% en el caso de productos inorgánicos especiales – véase la Figura 1.14 más arriba.

En la Tabla 1.2 se presentan los criterios adicionales para la selección entre industrias LVIC y SIC:

Criterio	LVIC	SIC
Volumen*	Normalmente alto	Normalmente bajo
Tamaño de inversión	Muy alto	Medio
Descripción del producto	Fórmula	Fórmula + efecto, pureza, formulación
Diferenciación del producto frente a la competencia	No es habitual	Si – a menudo la especialidad se vende según el rendimiento
Aplicaciones	A menudo un gran número de aplicaciones o aplicaciones de gran volumen	A menudo pocas aplicaciones o altamente especializadas
Motor impulsor	Precio	Calidad
Materia prima	A menudo un mineral	A menudo un producto químico que ha de ser tratado de nuevo y refinado
I+D	Para mejorar la rentabilidad del proceso	Para crear nuevas aplicaciones a medida
Integración	Vertical, posiblemente con el origen del mineral	A menudo en una planta LVIC como una producción complementaria
Qué departamento del cliente toma la decisión de compra	El departamento de compras	El personal técnico o de producción

* UBA: sugería el límite de 100 kt

Tabla 1.2: Criterio para la selección entre las industrias LVIC y SIC [98, CEFIC, 2003]

11. Por último se debería hacer hincapié en que la eficiencia energética total en un complejo químico inorgánico integrado no sólo depende de la eficiencia de los procesos químicos empleados, sino también (y en algunos casos de forma predominante) de la eficiencia energética en la planta asociada de producción de energía en la fábrica.

La mayor eficiencia energética en un complejo químico inorgánico integrado es especialmente relevante para la generación combinada de calor y energía en unidades de calor y energía combinados (CHP), tal y como se desprende de la Directiva del Consejo 2004/8/CE, de 11 de febrero de 2004, relativa al fomento de la cogeneración basada en la demanda de calor útil en el mercado energético interior [86, El Consejo de la UE]. Véase también la Sección 1.4.3. más adelante.

1.1.4 Productos fundamentales y representativos en el ámbito de aplicación del presente documento

Tal y como se mencionaba en el apartado Ámbito de aplicación, la lista de productos químicos incluidos en este documento abarca cinco productos (familias de productos) fundamentales y 17 productos representativos que se abordan de forma menos exhaustiva.

En la Sección 1.1.5 se describe la escala de producción en la industria de los productos LVIC-S incluyendo la distribución de instalaciones fundamentales por toda la UE.

1.1.4.1 PRINCIPALES ASOCIACIONES ENTRE COMPUESTOS DENTRO DE LA INDUSTRIA DE LOS PRODUCTOS LVIC-S

Unos pocos minerales y sustancias naturales son precursores de una gran variedad de compuestos LVIC-S. Por ejemplo:

Roca de fosfato	Fosfatos de sodio (p. ej. fosfatos para detergente) Fosfatos para alimentos y piensos
Cloruro de sodio	Clorato de sodio Sulfato de sodio
Cloruro de sodio	Bicarbonato de sodio
Caliza	Carbonato de sodio Cloruro de calcio
Arena	Silicato de sodio Carburo de silicio

El óxido e hidróxido de aluminio producidos directamente a partir de la bauxita son los precursores de la mayoría de los derivados de aluminio LVIC-S (p. ej. fluoruro de aluminio, sulfato de aluminio).

A la inversa, algunos minerales y sustancias naturales se emplean esencialmente para producir un solo producto LVIC-S. Por ejemplo:

Ilmenita	Dióxido de titanio
Bórax	Perborato de sodio

1.1.4.2 APLICACIONES PRINCIPALES

Existen unos pocos productos que únicamente encuentran aplicación en mercancías vendidas directamente al público. Por lo general, la mayor parte de los compuestos LVIC-S sólo poseen aplicaciones industriales que son básicamente las siguientes:

- materias primas primarias para productos de la misma familia (p. ej. carbonato de sodio, materia prima para la producción de silicato de sodio);
- materias primas primarias para la producción de otros productos químicos (p. ej. sulfato de cinc para la producción del pigmento llamado litopón);
- materias primas primarias para otros sectores industriales (p. ej. dióxido de titanio para fábricas papeleras);
- materias primas primarias para formular bienes de consumo (zeolitas para la producción de detergentes).

1.1.4.3 ASPECTOS ECONÓMICOS

Aún cuando la industria de los productos LVIC-S conforma uno de los pilares de varios sectores de la industria química europea con un desarrollo dinámico, dicha industria también se caracteriza por presentar el crecimiento de producción más bajo: 0,2% para el sector básico inorgánico de 1997 a 2002, si se compara con el 3,1% de crecimiento de la producción en el sector de la industria química comunitaria [9, CEFIC, 2004].

Una serie de compuestos LVIC-S (que incluye prácticamente todos los productos LVIC-S fundamentales) son productos básicos e intermedios. La mayor parte de ellos se comercializan a escala mundial y, por consiguiente, están sujetos a la fijación de precios y a la competencia internacional [6, CEFIC, 2002].

Sus principales materias primas también son de gran volumen y se comercializan en todo el mundo. En consecuencia, para utilizar la economía de escala en los procesos de fabricación, las unidades de producción normalmente tienden a ser muy grandes y a estar totalmente automatizadas, con elevados costes de inversión y con trabajadores altamente cualificados.

A raíz de todo lo anterior se desprenden las principales limitaciones y mejoras económicas para la industria de los productos LVIC-S [6, CEFIC, 2002]:

- Al igual que para otros productos básicos orgánicos o inorgánicos, los precios internacionales están sujetos a amplias oscilaciones (hasta de 2 euros por kg en el caso de productos de TiO₂). Sin embargo, un nivel de precios típico de un producto LVIC-S es de 0,2 euros por kg, y los costes variables (materia

prima, energía y otros servicios) normalmente representan entre el 60 y el 80% del precio de fábrica del producto. Esto hace que la inversión en una nueva planta resulte poco atractiva a causa del bajo potencial de rendimiento sobre la inversión (ROI) [6, CEFIC, 2002].

- La inversión en una planta química inorgánica es muy elevada. Por norma general, las instalaciones están diseñadas para una larga vida útil y no se renuevan a corto plazo. A menudo, los costes por inversión oscilan entre 200 y 800 millones de euros para una planta estándar de LVIC-S de nueva implantación a escala mundial. Dado que existen muy pocas instalaciones y complejos químicos inorgánicos nuevos en Europa, las instalaciones ya existentes tienen que modernizarse para seguir el ritmo de los progresos técnicos y los estándares medioambientales.
- Esto, a su vez, eleva la inversión inicial por encima del 10 – 20%, unos porcentajes que algunas instalaciones no pueden afrontar y, en consecuencia, se ven obligadas a cerrar.
- No obstante, también existen nichos de mercado para algunos productos LVIC-S de calidad especial, ya que sus características técnicas y económicas difieren mucho de los productos básicos (procesos de producción más sofisticados, selección más ajustada de materias primas, volúmenes de producción más reducidos, precios de mercado más elevados y menos fluctuantes, etc.). Ejemplos típicos son el bicarbonato de sodio (consúltese el Capítulo 2), negros de humo especiales (consúltese el Capítulo 4) o carbonato de calcio precipitado (véase la Sección 7.12), donde se han desarrollado calidades especiales para aplicaciones específicas [6, CEFIC, 2002].

1.1.5 Escala de producción en la industria europea de los productos LVIC-S

La tendencia habitual para la mayoría de los compuestos de la industria de los productos LVIC-S es reducir el número de centros de producción antes que incrementar la capacidad global europea e invertir en nuevas unidades de producción. Esta tendencia va acorde con los rasgos más característicos de la industria química comunitaria presentados anteriormente [9, CEFIC, 2004].

La descripción de la escala de producción en la industria de los productos LVIC-S se basa principalmente en la información disponible sobre los procesos fundamentales dentro del área de la Europa de los 15 y que se incluye en los capítulos 2 al 6 del presente documento. En la medida en que está disponible, también se ha incluido información acerca de la industria de los productos LVIC-S en los nuevos Estados miembros – véase la Figura 1.17.

1.1.5.1 CARBONATO DE SODIO

Existen 14 instalaciones en nueve de los Estados miembros de la Europa de los 25. Estas instalaciones producen carbonato de sodio basado en el proceso Solvay, con una capacidad total de 7725 kt por año, lo que representa aproximadamente el 18% de la capacidad mundial de producción de carbonato [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

El rango de capacidad por instalación varía de 160 a 1020 kt por año, es decir, aproximadamente de 440 a 2800 toneladas por día (teniendo en cuenta el factor *onstream* de 360 días operativos por año, entendiéndose por *onstream* la relación entre días operativos y días naturales).

1.1.5.2 DIÓXIDO DE TITANIO

En la actual Europa de los 25 (más Noruega), la capacidad de producción de TiO_2 alcanza las 1488 kt por año. Aproximadamente un 69% corresponde al procedimiento del sulfato (1023 kt por año) y un 31% al procedimiento del cloruro (465 kt por año), y representan más o menos el 37% de la capacidad mundial de producción de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004], [13, EIPPCB, 2000].

Hay 11 Estados miembros de la Europa de los 25 (más Noruega) que producen dióxido de titanio en 20 instalaciones localizadas a lo largo de la Europa de los 25 (más Noruega). De estas instalaciones, cinco se basan en la obtención de dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro y 15 mediante el procedimiento del sulfato.

El rango de capacidad por instalación en el procedimiento del cloruro varía de 55 a 150 kt por año, es decir, aproximadamente de 180 a 500 toneladas por día (teniendo aquí en cuenta el factor *onstream* de 300 días operativos por año, entendiéndose por *onstream* la relación entre días operativos y días naturales). El intervalo de capacidad por instalación en el procedimiento del sulfato varía de 30 a 130 kt por año, es decir, de 100 a 430 toneladas por día.

1.1.5.3 NEGRO DE CARBONO

Hay 12 Estados miembros que producen negro de carbono en 22 instalaciones localizadas a lo largo de la Europa de los 25, con una capacidad total de 1675 kt por año, lo que representa aproximadamente el 21% de la capacidad mundial de negro de carbono [47, InfoMil, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. El intervalo de capacidad por instalación varía de 10 a 122 kt por año y, aproximadamente, de 35 a 400 toneladas por día.

1.1.5.4 SÍLICE AMORFA SINTÉTICA

Hay ocho Estados miembros que producen sílice amorfa sintética en 18 instalaciones localizadas a lo largo de la Europa de los 15. Los datos de 2002 informan de una capacidad combinada de 392 kt por año, lo que representaba aproximadamente el 30% de la capacidad mundial de sílice amorfa sintética [49, CEFIC-ASASP, 2002]. De estas 18 instalaciones, hay seis que producen sílice pirogénica (en total 72 kt por año), 10 instalaciones que producen sílice precipitada (286 kt por año) y dos instalaciones que producen gel de sílice (34 kt por año).

Sin embargo, los datos de 2006 señalan una capacidad combinada de 620 kt por año, lo que todavía representa aproximadamente el 30% de las capacidad mundial de sílice amorfa sintética y un rango de capacidad de producción de 12 – 100 kt por año.

En la actualidad no hay información disponible para los nuevos Estados miembros y, por consiguiente, no se presentan datos relevantes para la zona de la Europa de los 25 (consúltese el Capítulo 5; véase también la Figura 1.17).

1.1.5.5 FOSFATOS INORGÁNICOS

La participación mundial en la industria de fosfatos inorgánicos (p. ej. fosfatos de sodio, calcio, potasio y amonio) en Europa occidental es del 48%.

1.1.5.5.1 *Fosfatos para detergentes*

En la actualidad hay seis instalaciones en funcionamiento que producen tripoli-fosfato sódico (STPP) en cuatro Estados miembros de la Europa de los 15, con una capacidad total estimada de 655 kt por año. El intervalo de capacidad por instalación varía de 30 a 165 kt por año (p. ej. de 100 a 550 toneladas por día).

Actualmente no se dispone de información sobre fosfatos para detergente para los nuevos Estados miembros (consúltese el Capítulo 5; véase también la Figura 1.17).

1.1.5.6 POTENCIAL DE PRODUCCIÓN DE LA INDUSTRIA DE LOS PRODUCTOS LVIC-S EN LA EUROPA DE LOS 25

Aún cuando la industria de los productos LVIC-S es uno de los segmentos con menor desarrollo dinámico en el sector de la industria química comunitaria (véase la Sección 1.1.1.3) [9, CEFIC, 2004], ésta se caracteriza por poseer un impor-

tante potencial de producción y por ser uno de los pilares fundamentales en el sector de la industria química, lo que permite un desarrollo más dinámico de otros sectores de la industria química y de otros sectores de la economía comunitaria.

Para ilustrar de forma sucinta el potencial de producción en la industria europea de los productos LVIC-S, en la Tabla 1.3 más abajo se presenta una estimación reciente de las capacidades de producción combinada en la Europa de los 15 (más Noruega). En la medida de lo posible, también se presentan las capacidades relativas a los productos LVIC-S fundamentales en la Europa de los 25:

Productos LVIC-S fundamentales (millones de toneladas al año)	Carbonato de sodio (Proceso Solvay)	Dióxido de titanio (2 procesos)	Negro de carbono	Silice amorfa sintética	Fosfatos para detergente (STPP)
Capacidad en la UE-15	6,6	1,4	1,5	0,4	0,7
Nuevos Estados miembros (*)	1,1	0,1	0,2	???	???
Capacidad en la UE-25	7,7	1,5	1,7	0,4?	0,7?

(*) En la actualidad no existen datos disponibles sobre instalaciones de productos LVIC-S fundamentales de sílice amorfa sintética y fosfatos para detergente en los nuevos Estados miembros de la Europa de los 25.

Tabla 1.3: Capacidad de los productos LVIC-S fundamentales en la UE [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002], y [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.1.5.7 DISTRIBUCIÓN DE LAS INSTALACIONES DE LVIC-S EN LA EUROPA DE LOS 25

La Figura 1.17 más abajo muestra la concentración de la industria de los productos LVIC-S en la Unión Europea que se aborda fundamentalmente en este documento. En la Europa de los 25 (incluyendo Noruega con una instalación de TiO_2) se han identificado por lo menos 80 instalaciones importantes de LVIC-S.

Por razones de claridad, la Figura 1.17 no incluye las 20 instalaciones de fosfatos para piensos que se definieron inicialmente al nivel de instalaciones de productos LVIC-S “representativos”. Éstas están incluidas conjuntamente con los fosfatos para detergentes, al nivel de “fundamentales” – consultese el Capítulo 6.

De un total de 80 instalaciones de productos LVIC-S fundamentales identificadas (si se incluyen las instalaciones de fosfatos para piensos, hay un total de 100 instalaciones fundamentales), 21 instalaciones están localizadas en Alemania,

diez en el Reino Unido, nueve en Francia, siete en España, seis en los Países Bajos y cinco instalaciones repartidas en Bélgica, Italia y Polonia. Por su parte, Austria, la República Checa, Finlandia, Hungría, Noruega, Portugal, Eslovenia y Suecia tienen menos de cinco instalaciones fundamentales. Dinamarca, Grecia, Irlanda, y Luxemburgo no están representados en el nivel fundamental de la industria de los productos LVIC-S.

Las instalaciones fundamentales identificadas se caracterizan por un amplio rango de capacidad, que abarca desde las plantas más pequeñas de negro de carbono con una capacidad de 10 kt por año hasta las más grandes de carbonato de sodio con una capacidad de 1000 kt por año.

Además, se ha constatado que existen más de 300 instalaciones en la Europa de los 25 para la producción de los productos LVIC-S representativos. De ellas, las más numerosas son las instalaciones de carbonato de calcio precipitado (véase la Sección 7.12).

A pesar de que en el mapa no se han incluido las instalaciones que hacen referencia a los productos LVIC-S representativos, la Figura 1.17 hace una clara referencia al potencial de la industria de los productos LVIC-S en la Europa de los 15 y, de forma más amplia, también en la Europa de los 25.

Si a esta lista de 80 instalaciones de productos LVIC-S fundamentales, le sumamos las más de 300 instalaciones que fabrican productos LVIC-S representativos, puede asumirse que cerca de 400 instalaciones, con un amplio rango de capacidad y con procesos de producción muy variados, pueden asociarse a la industria de los productos LVIC-S en la Europa de los 25.



Figura 1.17: Distribución de instalaciones de productos LVIC-S fundamentales en toda la Europa de los 25 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.2 Procesos de producción clave de LVIC-S

Las secciones 1.2.1 a 1.2.5 describen los procesos de LVIC-S fundamentales aplicados en toda la Unión Europa. Estos procesos se explican minuciosamente en los capítulos 2 al 6 del presente documento.

1.2.1 Carbonato de sodio con bicarbonato de sodio refinado

La producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25 se basa en el proceso Solvay de sosa amoniacial [33, CEFIC-ESAPA, 2004] cuyas materias principales son la caliza, la salmuera, el amoniaco y el coque (véase también la Figura 1.15).

El bicarbonato de sodio refinado se fabrica sobre la base de una solución de carbonato de sodio (o sosa calcinada), proveniente de la instalación de carbonato de sodio. La planta de bicarbonato de sodio refinado está totalmente integrada en la instalación de carbonato de sodio que funciona mediante el proceso Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

1.2.2 Dióxido de titanio

Existen dos procesos para la fabricación de TiO_2 . Por un lado el antiguo procedimiento del sulfato (extracción con ácido sulfúrico) o el procedimiento moderno al cloruro (extracción con cloro) [13, EIPPCB, 2000]. A escala mundial los materiales de partida para la producción de TiO_2 son la ilmenita y la escoria de titanio ferroso en el caso del procedimiento del sulfato, y el leucoxeno, rutilo, rutilo sintético, ilmenita o escoria de titanio ferroso para el procedimiento del cloruro [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.1 PROCEDIMIENTO DEL SULFATO

La reacción del mineral de titanio ferroso con ácido sulfúrico convierte a los óxidos metálicos en sulfatos solubles, básicamente de titanio y de hierro. Posteriormente se retira una parte del hierro de la solución y se envía una solución de titanio, relativamente limpia, para su hidrólisis. A partir de esta etapa el producto es un óxido de titanio microcristalino que, mediante calcinación, se transforma en el estado cristalino que se requiere [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.2 PROCEDIMIENTO DEL CLORURO

El procedimiento del cloruro se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes etapas: extracción del titanio con cloro a partir de un mineral de titanio ferroso, seguido por la oxidación del tetracloruro de titanio que se transforma en dióxido de titanio (tamaño pigmentario) y cloro (para su reciclado). En el reactor de oxidación se produce un pigmento base de buena calidad. En este caso el tetracloruro de titanio reacciona con oxígeno o con aire enriquecido con oxígeno en presencia de aditivos de nucleación/crecimiento [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.3 TRATAMIENTO HÚMEDO (RECUBRIMIENTO)

Los pigmentos de dióxido de titanio se recubren para potenciar las características pigmentarias del pigmento base. Durante muchos años se han desarrollado técnicas de recubrimiento y, en cierta medida, el empleo de recubrimientos por vía húmeda son comunes a los pigmentos con base de sulfato y de cloruro [13, EIPPCB, 2000].

1.2.3 Negro de carbono

Más del 95% del negro de carbono se produce empleando el proceso de negro de horno, que garantiza tanto un rendimiento elevado del negro de carbono como una gama de calidades del negro de carbono producido. [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

El empleo de hidrocarburos líquidos como materias primas mejora el rendimiento del negro de carbono y permite una gama mucho más amplia de productos fabricados. Por tanto, este tipo de materia prima (de refinerías, instalaciones de coque, crackers catalíticos y crackers de vapor para la producción de etileno y de la síntesis catalítica del petróleo) se emplea en la actualidad casi exclusivamente en la industria de negro de carbono.

1.2.3.1 POSTRATAMIENTO

La naturaleza química de la superficie del negro de carbono es crítica para su comportamiento con respecto a las aplicaciones y es una función del proceso de fabricación. Además de las sustancias orgánicas adsorbidas físicamente, el oxígeno superficial químicamente combinado está presente en la superficie. En casos especiales, es aconsejable aumentar el contenido de componentes volátiles, lo cual se logra con un postratamiento oxidativo en el que se forman grupos superficiales ácidos [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4 Sílice amorfa sintética

La materia prima básica para la producción de sílice amorfa sintética es vidrio soluble o silanos. Hay dos vías principales para estos productos: térmica y húmeda. La vía térmica genera sílice pirogénica, y la vía húmeda sílice precipitada y gel de sílice [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4.1 SÍLICE AMORFA SINTÉTICA PIROGÉNICA

Los procesos térmicos emplean reacciones a alta temperatura en los cuales los compuestos de silicio volátiles, tales como el tetracloruro o el monóxido, se preparan como intermedios, el último se hidroliza posteriormente a temperaturas elevadas para dar productos finales de sílice altamente dispersados. Se producen sílices amorfas pirogénicas por hidrólisis de llama térmica [87, Ullmann's, 2001].

1.2.4.2 SÍLICE AMORFA SINTÉTICA PRECIPITADA

La sílice producida por procesos húmedos incluye sílice precipitada y gel de sílice [13, EIPPCB, 2000]. Las materias primas para la producción de sílice precipitada son soluciones acuosas de silicato de metal alcalino y ácidos, generalmente ácido sulfúrico [87, Ullmann's, 2001]. El proceso consta de las siguientes etapas: precipitación, filtración, secado, trituración y, en algunos casos, compactación y granulación.

1.2.4.3 GEL DE SÍLICE

El gel de sílice se produce neutralizando los silicatos acuosos de metales alcalinos (vidrio soluble) con ácidos. A escala comercial, el proceso incluye la dilución de la materia prima, la síntesis (formación sol/gel), el lavado/envejecimiento y el secado seguido del tamizado, la molienda o la modificación superficial dependiendo del producto final.

1.2.5 Fosfatos inorgánicos para detergentes, alimentos y piensos

1.2.5.1 FOSFATOS PARA DETERGENTE Y ALIMENTOS – TRIPOLIFOSFATO SÓDICO

El producto principal de esta familia, el tripolifosfato sódico (STPP), se emplea principalmente para detergentes, pero también es el principal fosfato para alimentación producido en Europa [6, CEFIC, 2002].

El proceso de producción del STPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) consta de dos etapas. En la primera etapa, el ácido fosfórico térmico, purificado o no purificado (verde) se mezcla bien con hidróxido de sodio o con carbonato de sodio en las proporciones adecuadas.

En la segunda etapa, la solución resultante, en algunos casos después de la concentración, se dirige a un secador de pulverización o rotatorio donde se obtiene el fosfato de sodio sólido. La calcinación puede realizarse en el mismo equipo de secado o en un horno separado. Después de las calcinaciones, el producto se mantiene normalmente en caliente durante un tiempo para aumentar la conversión de fosfato a polifosfato [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.2.5.2 FOSFATOS PARA PIENSOS – FOSFATO DICÁLCICO

Los fosfatos para piensos inorgánicos incluyen compuestos que contienen fósforo a partir de roca de fosfato $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ o ácido fosfórico purificado. Mediante la reacción del fosfato con cationes minerales, se produce una gran variedad de fosfatos para diferentes tipos de piensos.

Los fosfatos más usados en alimentación animal son los fosfatos cálcicos, con el fosfato dicálcico como principal representante de este grupo, así como los fosfatos de magnesio, fosfatos de sodio, fosfatos de amonio y combinación de fosfatos [6, CEFIC, 2002].

1.3 Revisión de los problemas medioambientales en la industria de los productos LVIC-S

1.3.1 Principales materias primas

En lo que respecta a las materias primas de los LVIC-S, la mayor parte de las sustancias pueden clasificarse en tres categorías [6, CEFIC, 2002]:

- Los LVIC-S producidos a partir de minerales o de productos naturales abundantes. Por ejemplo:
 - Salmuera de cloruro de sodio y caliza, materia prima del carbonato de sodio.
 - Salmuera de cloruro de sodio, materia prima del clorato de sodio.
 - Minerales de titanio, materia prima del dióxido de titanio.
 - Roca de fosfato, materia prima del ácido fosfórico, directamente a algunos fosfatos y al ácido fluosilícico.

El contenido de impurezas en estas materias primas desempeña un papel importante en las emisiones o puede contaminar los productos finales. En algunas ocasiones se aplican procesos de pretratamiento en la etapa de extracción de la mina y esto, combinado con la auténtica naturaleza del mineral, puede cambiar significativamente la cantidad de material residual que ha de eliminarse en la etapa de producción de los LVIC-S. Ejemplos:

- bórax frente a tincal como materia prima del perborato de sodio
- fluorita frente a ácido fluosilícico como materia prima del fluoruro de aluminio
- Los LVIC-S producidos, al menos parcialmente, a partir de productos secundarios o reutilizados. Ejemplos:
 - productos de cloruro de cinc a partir de escoria de cinc;
 - fluoruro de aluminio producido a partir de ácido fluosilícico;
 - sulfato de sodio producido mediante el proceso del cromato.
- Los LVIC-S producidos a partir de materias primas más elaboradas. Ejemplos:
 - fosfatos para detergentes, piensos y alimentos producidos a partir de diferentes grados de ácido fosfórico;
 - zeolitas producidas a partir de soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio;
 - pigmentos de óxido de hierro producidos a partir de caparrosa obtenida como subproducto en la producción de dióxido de titanio basándose en el procedimiento del sulfato;
 - sílices amorfas sintéticas pirogénicas producidas a partir de silanos y silanos de alquilo;
 - sílices amorfas sintéticas precipitadas producidas a partir de vidrio acuoso;
 - negro de carbono producido a partir de diversas materias primas con base de hidrocarburos, tales como aceite decantado de refinería, residuo del cracker de etileno y destilados del alquitran de carbón;
 - carbonato de calcio precipitado producido a partir del óxido de calcio.

1.3.2 Materia prima secundaria y energía

El término “materias primas secundarias” denota sustancias que permiten que las materias primas principales se transformen. El oxígeno del aire es una de ellas. Otras sustancias que a menudo se encuentran en la producción de LVIC-S son [6, CEFIC, 2002]:

- cloro usado para producir, por ejemplo, cloruro de aluminio o dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro;
- ácido sulfúrico usado para producir, por ejemplo, sulfato de aluminio o sulfato de cinc;
- carbón (p. ej. coque) usado para producir, por ejemplo, carbonato de sodio o carburo de calcio;
- hidrógeno usado para producir sílices amorfas sintéticas;
- gas natural o aceites de petroquímica usados para producir negro de carbono.

También algunos reactivos (por ejemplo, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio) se utilizan, en gran medida, para purificar las materias primas o los productos acabados.

En algunos procesos de LVIC-S, la necesidad de energía es muy amplia. Entre los ejemplos de consumo de energía importante para procesos LVIC-S se incluye:

- la electricidad en la producción de, por ejemplo, clorato de sodio o carburo de calcio;
- la electricidad y la energía térmica para producir carbonato de sodio a partir de salmuera.

El balance energético al nivel del proceso y la integración energética en planta son muy específicos de cada complejo químico y son criterios muy importantes para la viabilidad económica. Algunos ejemplos de ahorro energético a nivel de proceso pueden encontrarse en las instalaciones de producción de LVIC-S fundamentales. En tales términos, cabe mencionar el carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004], el dióxido de titanio [20, CEFIC-TDMA, 2004] y el negro de carbono [47, InfoMil, 2002].

1.3.3 Empleo de agua

El agua desempeña un papel importante en la producción de compuestos de LVIC-S donde puede utilizarse como:

- un agente de transferencia de calor para enfriamiento o calentamiento;
- una materia prima para instalaciones de calderas;
- un vehículo para el transporte de materiales insolubles;
- un componente de una sustancia LVIC-S (p. ej. agua de cristalización);
- un solvente;
- un agente para lavado/limpieza;
- un fluido para reducción de contaminantes del aire, etc.

Las herramientas de gestión energética y medioambiental que se describen en el Anexo IV de la Directiva y que se analizan en el Capítulo 8. “Técnicas Comunes Disponibles en la industria de los productos LVIC-S”, se aplican para permitir que se reduzca el consumo del agua, todo ello compatible con la seguridad del proceso y las condiciones de operabilidad [11, El Consejo de la UE, 1996], [6, CEFIC, 2002].

1.3.4 Emisiones a la atmósfera

El primer grupo de contaminantes incluye sustancias que son eliminadas por agua, agua acidificada o agua alcalina, como SO₂, HCl, HF, SiF₄, NH₃, Cl₂, y H₂S. Por consiguiente, el tratamiento de efluentes puede basarse en la absorción en soluciones acuosas que se obtiene en una o más etapas [6, CEFIC, 2002].

Dado que es fácil que se generen ácidos fuertes, nieblas y aerosoles, en algunas ocasiones los sistemas de absorción pueden ser multietapas y complementarse, en la medida de lo posible, con un desnebulizador. Si no se recircula de vuelta al proceso, es posible que las soluciones resultantes del sistema de absorción deban tratarse antes de su eliminación para corregir el pH y ajustar otras características.

El segundo grupo de contaminantes incluye emisiones de polvo que se generan de los procesos y de la manipulación de materias primas y productos finales donde, por norma general, se usan sistemas de reducción en húmedo y en seco.

Las emisiones de NOx y de COV únicamente se tendrán en cuenta en casos determinados. La corriente de escape puede variar considerablemente en cuanto al flujo, a la concentración de contaminante y a su naturaleza (flujo continuo frente a flujo intermitente) dependiendo de los procesos y de las técnicas de manipulación de material seleccionadas (p. ej. transporte mecánico frente a aéreo).

Para obtener más información acerca de los problemas sobre las emisiones a la atmósfera que probablemente pueden encontrarse en la producción de compuestos de LVIC-S, véase la Sección 8.2.

1.3.5 Vertidos al agua

Además de las purgas líquidas del proceso de producción, los vertidos al agua también incluyen las corrientes de residuos que provienen de los sistemas de eliminación de emisiones a la atmósfera, las purgas de la red semicerrada de agua de refrigeración y de los generadores de vapor, el agua de limpieza del

equipo de mantenimiento, así como el agua de lluvia contaminada [6, CEFIC, 2002].

Los principales contaminantes son sales y sustancias inorgánicas (incluyendo compuestos de halógeno y fósforo), sustancias acidificantes y alcalinizantes, metales y metales pesados y materias en suspensión, si bien la presencia de materias orgánicas (COT o carbón orgánico total) es inusual en la industria de los productos LVIC-S. Dado que en la industria de los productos LVIC-S no hay nitratos y solamente hay amoniaco en una cantidad limitada, la eutrofización en algunas masas de agua puede estar relacionada con las descargas de fosfatos en el agua.

La emisión de sales disueltas (p. ej. cloruro de calcio en la producción de carbonato de sodio) si no se trata correctamente, podría llegar a ser una importante cuestión medioambiental, [6, CEFIC, 2002], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

En la Sección 8,3 se incluye información acerca de los problemas de emisiones al agua que podrían darse en la producción de compuestos LVIC-S.

1.3.6 Subproductos y residuos sólidos

No existen generalidades estrictas entre los procesos LVIC-S, pero habrá que tener en cuenta ciertas reglas que indicamos a continuación [6, CEFIC, 2002], [14, EIPPCB, 2003]:

- Cuando se usan minerales, sus impurezas acaban como una emisión, como residuos o como parte del producto. La cantidad de residuos puede ser grande y depende de las fuentes de las materias primas apropiadas.
- La extracción de materias primas naturales puede generar residuos en las etapas de extracción y de tratamiento, así como residuos generados en los procesos posteriores. Esto es relevante para el proceso de evaluación de la vida útil.
- Cuando se analiza el problema sobre la eliminación de residuos sólidos y la utilización de subproductos, resulta necesario ilustrarlo desde el punto de vista de los residuos que no son tratables (directamente relacionados con el tipo y la calidad del mineral procesado) como desde la perspectiva de los residuos que son tratables (residuos que pueden ser refinados, reprocesados y utilizados en forma de subproductos y con los que se puede volver a sacar un rendimiento adicional en una planta). Por consiguiente, debería tenerse en cuenta que el grado de utilización de los residuos es una muestra justificada del rendimiento de la industria de los productos LVIC-S pero, en principio, debería usarse solamente para residuos tratables.

- En algunos procesos, las empresas no pueden permitirse el lujo de invertir en unidades complejas de tratamiento de residuos, dado que son demasiado costosas para ejecutar los procesos LVIC-S a un nivel mínimo de eficiencia económica y, además, la operación de recuperación de residuos puede implicar un elevado consumo de energía y puede no existir suficiente demanda de mercado para el subproducto recuperado. El problema de la utilización del CaCl₂ en las industrias de carbonato de sodio y en otras industrias sirve de ejemplo, consúltese el Capítulo 2 y las Secciones 7.7. y 7.11 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].
- El sulfato cálcico suele ser un subproducto cuando grandes cantidades de iones de sulfato disueltos en agua se precipitan con cal (p. ej. en el procedimiento del procedimiento del sulfato para el dióxido de titanio). La recuperación del sulfato cálcico, que no puede verterse, no suele ser factible a menos que se aplique una estrategia a largo plazo para la utilización de yeso, tal y como ocurre en la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato con la co-producción asociada de yeso “blanco” y “rojo” para cubrir la demanda local de estos subproductos [20, CEFIC-TDMA, 2004], consúltese el Capítulo 3.

Debería tenerse en cuenta que, para todos los casos, es necesario desarrollar una estrategia de gestión de residuos a largo plazo optimizada con la Directiva IPPC, Anexo IV, puntos 1 y 3, ya que esto podría incluso generar un mercado para subproductos, tales como el yeso al que antes se ha hecho mención, resultante de la producción de TiO₂ por el procedimiento del procedimiento del sulfato [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.4 Procesos unitarios e infraestructura en la industria de los productos LVIC-S

1.4.1 Procesos unitarios y operaciones unitarias en la industria de los productos LVIC-S

Con arreglo a los términos empleados en las industrias de procesos químicos [31, R. N. Shreve, 1945], la ingeniería química aplicada en proyectos industriales para el desarrollo de las instalaciones y complejos químicos puede definirse de la forma que se muestra a continuación:

$$\text{Ingeniería Química} \sim \text{Procesos unitarios} + \text{Operaciones unitarias}$$

(proyecto de industria química) (cambios químicos) (cambios físicos)

En la Tabla 1.4 se muestran los ejemplos más característicos de los procesos unitarios relevantes para la industria de los productos LVIC-S y las actividades asociadas a los mismos.

Proceso unitario	Producto de la industria LVIC-S (o actividades asociadas)
Combustión	Combustión de coque – descomposición térmica de caliza en el proceso Solvay de carbonato de sodio (quemado de combustible, generación de vapor y energía – véase también el BREF sobre Grandes instalaciones de combustión - LCP)
Oxidación	Dióxido de titanio – ruta de cloruro, óxido de cinc, óxido de plomo, perborato /percarbonato de sodio, sílice amorfa sintética (vía térmica). Para la producción de ácido fosfórico a partir de fósforo elemental – véase el BREF sobre LVIC-AAF.
Neutralización	Sales de sodio, tripolifosfato sódico (tratamiento de agua residual en los complejos de la industria de los productos LVIC-S)
Formación de silicato	Silicato de sodio, sílice precipitada
Electrolisis	Clorato de sodio. Para sosa cáustica véase el BREF sobre clouros alcalinos
Doble descomposición	Carbonato de sodio; sales de sodio, potasio y magnesio (ablandamiento de agua en los complejos de la industria de los productos LVIC-S)
Calcinación	Carbonato de sodio, dióxido de titanio (ruta del procedimiento del sulfato), tripolifosfato sódico
Reducción	Carburo de calcio, carburo de silicio, sales de sodio, dióxido de titanio, ruta de sulfato, óxido de cinc
Halogenación	Dióxido de titanio – ruta de cloruro, cloruro de aluminio
Hidratación e hidrólisis	Óxido de magnesio, cal apagada, dióxido de titanio – ruta de sulfato
Pirólisis o cracking	Negro de carbono

Tabla 1.4: Procesos unitarios clásicos en la industria de los productos LVIC-S basado en [31, R. N. Shreve, 1945]

Por su parte, la lista de las principales operaciones unitarias aplicadas de forma amplia en la industria de los productos LVIC-S [31, R. N. Shreve, 1945] incluye lo siguiente:

Flujo de fluidos	Transferencia de calor	Evaporación	Absorción a gas
Adsorción	Destilación	Secado	Mezcla
Clasificación	Sedimentación	Filtración	Tamizado
Cristalización	Centrifugación	Reducción tamaño	Manipulación de materiales.

En el Anexo II.[13, EIPPCB, 2000], se ilustran las cuatro operaciones unitarias: reducción de tamaño, sedimentación, filtración y secado, que normalmente se aplican en la industria de los productos LVIC-S y que son típicas de dicha industria.

1.4.2 Características de una planta típica de producción LVIC-S

Como ya se ha observado en la Figura 1.14, una planta típica de LVIC-S para la producción de grandes volúmenes de productos químicos inorgánicos - sólidos y otros productos, normalmente está compuesta de varias subunidades. Véase también la Sección 1.4.3 más abajo. Normalmente estas subunidades suelen ser:

- Una unidad de suministro energético que produce vapor o, de forma opcional, energía eléctrica siempre que sea factible desde el punto de vista técnico, y viable desde el punto de vista económico (la energía puede recuperarse parcialmente desde la etapa de síntesis en forma de calor).
- Una unidad para suministro y preparación de materias primas.
- Una sección que incluye el proceso de síntesis comenzando por las materias primas y concluyendo con el producto en bruto.
- Un proceso de purificación desde el producto en bruto hasta el producto final que tiene que cumplir todos los límites de la especificación requeridos. En muchos procesos LVIC-S, esta etapa consta meramente del filtrado, lavado y secado del producto en bruto. Debe tenerse en cuenta que en esta etapa normalmente se coloca una conexión “off spring” en la instalación de especialidades químicas inorgánicas.
- El embalaje, almacenamiento y carga del producto final.
- Medidas opcionales de final de proceso – circuito de gestión de residuos.
- Una infraestructura integral que interconecta las diferentes subunidades para:
 - energía, agua, gas y suministro de materiales
 - protección medioambiental y eliminación de residuos
 - salud y seguridad.

La complejidad de las instalaciones químicas, en las que existe intercambio de materia y energía entre unidades y subunidades, demuestra que no existe un enfoque universal a la hora de seleccionar un proceso o una técnica. Las condiciones locales serán un factor clave para la selección del proceso, que consistirá en el mejor compromiso entre factores estratégicos, técnicos, económicos, sociales, medioambientales y de seguridad.

1.4.3 Infraestructura en un emplazamiento de producción de LVIC-S

Tal y como se ilustra en la Figura 1.14, casi cada emplazamiento de producción de LVIC-S tendrá una infraestructura integral que interconecte las unidades de producción. La infraestructura, aunque no está directamente implicada en los procesos de producción, presta los servicios esenciales (servicios básicos) para garantizar que los procesos funcionen con efectividad, con seguridad y sin perju-

cio para el medio ambiente. Las secciones 1.4.3.1 a 1.4.3.6 ofrecen una breve descripción de este equipo auxiliar [13, EIPPCB, 2000].

1.4.3.1 SUMINISTRO ENERGÉTICO

Muchos de los procesos de las industrias para los productos LVIC-S exigen una alta demanda energética. El suministro de energía depende de las necesidades de los procesos y de la disponibilidad local. Muchas empresas subcontratan el suministro de energía a terceras partes o usan las instalaciones de la central que existen en muchos emplazamientos.

Las fuentes principales son hornos de procesos, calderas de vapor, generadores de energía en turbinas e intercambiadores de calor (frente a un producto más caliente, flujo intermedio o materia prima).

Los hornos de procesos constituyen la fuente primaria de calor en muchos procesos químicos endotérmicos. Normalmente son calentados por gas o combustible líquido. El proceso de producción de negro de carbono sirve aquí de ejemplo.

El vapor se genera normalmente en calderas de vapor o en unidades de calor y energía combinados (CHP). La energía desde las calderas se distribuye a lo largo de una instalación usando un medio de transferencia de calor (normalmente vapor) en circuitos cerrados de recirculación.

Un gran complejo químico normalmente tiene vapor disponible a varios niveles de entalpía (presión alta, media o baja). El calor es una aportación a los procesos, ya sea directamente (p. ej. por inyección de vapor) o indirectamente, mediante algún equipo de intercambiador de calor (normalmente de tipo placa y de tubos). El condensado que se genera del uso de vapor tendrá su propio sistema de recogida para volver a la caldera.

Equipos tales como bombas, mezcladores, compresores e iluminación requieren energía eléctrica. Esta energía puede generarse en el emplazamiento o adquirirse, pero en la industria química existe una tendencia a combinar energía con generación de vapor en unidades de cogeneración de energía eléctrica y térmica. Estas unidades de cogeneración satisfacen la necesidad tanto de vapor como de electricidad y poseen, en conjunto, una eficiencia energética muy alta (>85%). También reducen la dependencia de los suministros de energía externa pudiendo incluso suministrar excedentes de energía a la red. El sistema de cogeneración tiene más éxito allí donde la relación calor - energía es de al menos 1:1 y la energía es necesaria durante al menos 6.000 horas anuales.

La industria de los productos LVIC-S, con un tiempo mínimo de funcionamiento de 7.200 horas por año y máximo de 8.500 por año (instalaciones de carbonato de sodio), conforma un área apropiada para las aplicaciones de cogeneración. La tendencia en la industria química a combinar calor y energía (CHP) está totalmente en línea con la nueva Directiva de la Unión Europea 2004/8/CE de 11 de febrero de 2004 relativa al fomento de cogeneración sobre la base de la demanda de calor útil en el mercado interior de la energía [86, El Consejo de la UE].

1.4.3.2 ENFRIAMIENTO

Por norma general, los sistemas de enfriamiento sólo se adoptan como último recurso cuando se minimizan los incrementos de calor residual y se agotan todas las oportunidades para reutilizar el calor (por ejemplo, los flujos de alimentación fríos pueden calentarse frente a los flujos de productos calientes). La aplicación de esta integración de calor permite ahorrar una energía significativa y se pueden reducir las emisiones asociadas – véase la Sección 8.8.3.1 sobre tecnología “Pinch”.

La eliminación de calor de los procesos exotérmicos es muy importante en materia de control de los procesos y en materia de seguridad. El enfriamiento también puede ser necesario para crear las condiciones adecuadas en diversas etapas. Los sistemas de enfriamiento normalmente implican algún tipo de intercambiador de calor para eliminar el calor de los procesos, un vehículo de transferencia térmica y un mecanismo para disipar el calor en el medio ambiente.

Existe una amplia variedad de sistemas de enfriamiento y, dado que estas tecnologías se emplean de forma común en la industria química, se abordan de forma pormenorizada en un BREF horizontal sobre “Sistemas de refrigeración industrial”.

La aplicación de sistemas de enfriamiento depende, en gran medida, de las condiciones específicas de cada emplazamiento. Por tanto, para establecer los requisitos de enfriamiento, cada caso necesita evaluarse de forma individualizada empleando, entre otras cosas, los principios del BREF sobre los Sistemas de refrigeración industrial. Las consideraciones principales son:

- consumo de recursos (agua, aire, energía, sustancias químicas);
- emisiones (químicas y térmicas) al agua y a la atmósfera, ruido, penachos y generación de residuos;
- factores de riesgo y contaminación originados por acontecimientos específicos (arranques/paradas) o incidentes.

1.4.3.3 REFRIGERACIÓN

La refrigeración se efectúa cuando los procesos requieren temperaturas inferiores a las que pueden obtenerse con agua de refrigeración y normalmente se suministra a través de una instalación central. Los clorofluorocarbonos (CFC) o sustancias intermedias, tales como los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), no se emplean en ningún sistema de refrigeración nuevo y, allí donde se utilizan, existen planes para su sustitución.

El frío se distribuye a lo largo del complejo químico usando diferentes refrigerantes, ya sea agua refrigerada (para temperaturas hasta 10 °C) o salmueras (hasta -30 °C). También se aplican frecuentemente los sistemas de refrigeración con base de amoniaco (para temperaturas hasta -33 °C). Se toman medidas para minimizar las pérdidas de refrigerantes de las bombas, juntas de tuberías, etc. Los sistemas de detección remota pueden utilizarse para detectar pérdidas fugitivas (p. ej. de amoniaco gaseoso).

1.4.3.4 ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN

Las emisiones pueden originarse por el almacenamiento de materias primas, productos intermedios y residuos durante operaciones rutinarias, durante el arranque o parada de la planta o durante accidentes industriales. Las sustancias se pueden almacenar como gases, líquidos o sólidos, y el almacenamiento puede tener varias formas, por ejemplo, bidones, tanques, contenedores a granel de productos intermedios así como almacenamiento abierto de materias primas y productos químicos inorgánicos sólidos.

Algunos minerales y materias primas, productos intermedios y productos finales de LVIC-S se almacenan en sacos, grandes bolsas o normalmente a granel, bajo techo o al aire libre. Pueden producirse emisiones durante el transporte al lugar de almacenamiento o desde el mismo punto de almacenamiento. Debido a la naturaleza de los materiales almacenados algunas instalaciones, tales como las instalaciones de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro en las que se manipula cloro muy tóxico, están también sujetas a las disposiciones de la Directiva SEVESO II [23, El Consejo de la UE, 1996].

Por otra parte, los grandes emplazamientos de producción química pueden conllevar menores riesgos de vertidos dado que evitan la necesidad de la carga de tanques para transferencia (trenes o camiones cisterna o buques), y su transporte y descarga en los puntos de destino. Pero, por otra parte, en extensos complejos químicos se manejan grandes volúmenes de materiales y, por consiguiente, la escala de producción se ha de tomar muy en serio. Estos emplazamientos necesi-

tan a menudo que los productos químicos se bombean a través de redes de largas tuberías, lo cual añade el riesgo por fallos en circuitos de tuberías remotos.

Con respecto al almacenamiento a granel, que es la práctica más característica en la industria de los productos LVIC-S, muchas de las técnicas para prevenir las emisiones se emplean de forma común a lo largo de la industria química. En lugar de describirlas de manera reiterada en muchos BREF diferentes, se abordan en un BREF horizontal “Emisiones generadas por el almacenamiento de materiales a granel o peligrosos”. Por consiguiente, este BREF horizontal debería leerse junto con este documento.

1.4.3.5 VACÍO

El vacío necesario depende de la cantidad de gas que se manipule y del grado de enfriamiento/condensación en el sistema. El vacío puede suministrarse de varias formas incluyendo eyectores de vapor, bombas de anillo líquido y bombas de vacío secas.

1.4.3.6 FLUIDOS DE SERVICIO PÚBLICO

En las instalaciones se emplean diversos gases para facilitar el funcionamiento del equipamiento o para llevar a cabo actividades específicas. Las instalaciones pueden estar dotadas de sistemas de distribución para dichos gases, como nitrógeno, dióxido de carbono y aire comprimido. Estos gases normalmente son inertes y relativamente benignos en sí mismos, pero muchos llegan a contaminarse con productos o residuos cuando realizan sus funciones, requiriendo en esos casos tratamiento.

El aire, el dióxido de carbono y el nitrógeno tienen usos importantes para la purga de recipientes y equipos con atmósferas tóxicas o inflamables. El equipamiento de una planta se purga normalmente con aire antes de abrirlo, y con nitrógeno o dióxido de carbono antes de arrancarlo.

El aire comprimido se usa también, a efectos de limpieza, para accionar los controladores neumáticos empleados en el control de la planta y para hacer funcionar los instrumentos.

Los complejos y las instalaciones de productos LVIC-S habitualmente están provistos de diferentes sistemas de redes para las diferentes calidades de agua (por ejemplo agua potable, agua desmineralizada para alimentación de las calderas, agua de aporte a los procesos de fabricación, agua contra incendios).

Consúltense también los BREF sobre:

- Grandes instalaciones de combustión (LCP).
- Sistemas de refrigeración industrial (CV).
- Emisiones generadas por el almacenamiento (ESB).
- Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

1.5 Mejores técnicas disponibles para la industria de los productos LVIC-S

Del capítulo 2 al capítulo 7 se presentan los datos y la información sobre los procesos aplicados, el consumo actual y los niveles de emisión, así como las técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD y, por último, las conclusiones sobre las Mejores Técnicas Disponibles aplicables en los procesos de LVIC-S.

En los capítulos 2 al 7 se analizan a fondo los procesos LVIC-S al nivel de “fundamentales” y “representativos” y, a partir de ahí, se enumeran las Mejores Técnicas Disponibles para la gestión medioambiental en la Sección 8.10.

En el Anexo 3 (véase la Sección 11.3) se incluye una lista de Buenas Prácticas Medioambientales (BPM) para el empleo de tecnología, diseño de planta, mantenimiento, operación, protección medioambiental y desmantelamiento en la industria de los productos LVIC-S.

En cualquier caso, debería darse prioridad a las MTD asociadas a procesos específicos de los LVIC-S. Las MTD incluidas en los capítulos genéricos o en otros BREF no pueden anular las MTD relativas a los procesos incluidos en el presente documento.

2. Carbonato de sodio

2.1 Información general

2.1.1 INTRODUCCIÓN

El carbonato de sodio es una materia prima fundamental para la industria del vidrio, la industria de los detergentes y la industria química y, como tal, tiene una importancia estratégica en la fabricación europea y mundial [8, CEFIC, 2004], consultense también la Figura 1.15 y la figura 1.16.

A lo largo de los años, la demanda de carbonato de sodio se ha incrementado en un promedio del 2% anual [13, EIPPCB, 2000]. Se producen dos tipos de carbonato de sodio (sosa calcinada): el “carbonato de sodio ligero” y el “carbonato de sodio denso”. El carbonato de sodio denso es la forma más empleada en la industria del vidrio así como para el transporte rentable de largas distancias [13, EIPPCB, 2000].

El carbonato de sodio es un producto básico que se puede obtener en los mercados internacionales altamente competitivos a un precio que aúna el coste de fabricación más la entrega. Los principales impulsores para mejorar la industria de la sosa en todo el mundo son la elevada capacidad de fabricación (del orden de los 40 millones de toneladas al año en todo el mundo), la disponibilidad local de las materias primas, el precio de la energía y el impacto medioambiental de su producción.

Desde la década de los cuarenta se ha ido incrementando la obtención de carbonato de sodio a partir de la trona, especialmente en Estados Unidos, donde la proporción del carbonato de sodio derivado de la trona ha ido aumentado de forma continua del 15% en 1960 al 100% en 1986. En la actualidad, cerca del 30% de la capacidad mundial de carbonato de sodio se basa en la trona y en otros minerales con base de sodio. De esta producción mundial casi 12 millones de toneladas al año se producen en Norteamérica [13, EIPPCB, 2000], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Desde los años veinte se han descubierto varios depósitos de minerales que contienen carbonato de sodio o bicarbonato. Se calcula que el mayor depósito de trona situado en la cuenca del Río Verde en Wyoming, EE.UU., podría producir potencialmente hasta 47.000 millones de toneladas de carbonato de sodio, es decir, podría cubrir la demanda estadounidense actual de carbonato de sodio durante varias décadas [105, Instituto de Información Mineral, 2004]. No obstante, la pureza del mineral y la ubicación de estos depósitos además de las con-

diciones de extracción de estos minerales, han limitado el número efectivo de instalaciones que se han puesto en marcha [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Dado que Europa no dispone de yacimientos de trona, el carbonato de sodio se fabrica casi exclusivamente mediante el proceso Solvay (el denominado procedimiento de sosa de amoniaco), utilizando la salmuera y la caliza disponibles a nivel local y con la calidad requerida.

El proceso Solvay, también denominado procedimiento de sosa amoniacal, se desarrolló en el siglo XIX. Las primeras plantas de carbonato de sodio en Europa datan de esa época. Todas las instalaciones se han modernizado y ampliado en varias ocasiones para incorporar mejoras tecnológicas, y también se ha aumentado progresivamente su capacidad para hacer frente a la demanda del mercado. [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [76, Asociación de la Industria Inorgánica, 1977].

Prácticamente todo el carbonato de sodio europeo se elabora mediante el proceso Solvay, normalmente con unidades de producción grandes y altamente integradas y con una capacidad de instalación que varía de 160 a 1200 kt anuales. El elevado coste de los equipos obstaculiza la construcción de nuevas plantas de carbonato de sodio. Las instalaciones más antiguas aún se están modernizando y renovando para hacer frente a la creciente demanda y a los avances tecnológicos [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

En la actualidad, la capacidad europea de producción de carbonato de sodio asciende a más de 15 millones de toneladas al año. Cerca de 7,7 millones de estas toneladas al año corresponde a la Europa de los 25 [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

El proceso Solvay no sólo predomina en Europa sino también en Asia, seguido de otros procedimientos de fabricación de carbonato de sodio adaptados a las condiciones regionales como, por ejemplo, la producción de carbonato de sodio basada en sal sólida para los casos en los que no se dispone de depósitos locales de salmuera, o la coproducción del cloruro de amonio con carbonato de sodio utilizándose el primero de forma muy extendida como fertilizante en Asia [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

La Tabla 2.1 presenta las tres regiones principales de producción de carbonato de sodio con el máximo nivel de capacidad de sus instalaciones. Se caracterizan por sus distintas peculiaridades y tienen un impacto determinante en el desarrollo de la industria de carbonato de sodio en todo el mundo:

Región	Procedimientos empleados	Capacidad aproximada de carbonato de sodio	Materias primas principales	Requisitos de energía estimados
Europa	Principalmente proceso Solvay	Más de 15 millones de toneladas al año (En la Europa de los 25 casi 8 millones de toneladas al año)	Salmuera y caliza	9,7 – 13,6 GJ/t (*)
Norteamérica	Procedimiento de minerales de sodio	Casi 12 millones de toneladas al año	Trona y nahcolita	6,1 – 7,7 GJ/t (**)
Asia	Principalmente proceso Solvay, seguido de otros procedimientos, incluido el procedimiento Nuevo Asahi (procedimientos de producción única y coproducción)	Casi 14 millones de toneladas al año, de los cuales 10 millones se basan en el proceso Solvay y los otros 4 millones se basan en otros procedimientos	Salmuera y caliza Sal sólida y caliza	Proceso Solvay 12,6 GJ/t (**) Procedimiento Nuevo Asahi: procedimiento de producción única 8,9 GJ/t (**) (***)

(*) Suma de los valores límite de hornos de cal + carbonato de sodio, como en [33, CEFIC-ESAPA, 2004].
(**) Basado en [91, Takuji Miyata, 1983].
(***) No incluye los requisitos de energía para obtener sal sólida de la salmuera (0,9 GJ/tonelada).

Tabla 2.1: Comparativa de las principales regiones productoras de carbonato de sodio (datos aproximados)

Basado en [33, CEFIC-ESAPA, 2004] y [91, Takuji Miyata, 1983]

La producción de carbonato de sodio en Europa mediante el proceso Solvay se ha ido desarrollando a lo largo de 140 años. La experiencia adquirida durante este largo periodo por la industria europea de carbonato de sodio, en materia de planificación de las inversiones, diseño de procesos y construcción, puesta en marcha, funcionamiento, optimización, cierre y desmantelamiento de instalaciones ha permitido convertir estas etapas importantes de la vida útil de la instalación en un sistema integrado de acciones que minimiza el coste de producción de carbonato de sodio, centrándose en la fiabilidad operativa, la eficiencia de las materias primas y el consumo energético, así como reduciendo el impacto medioambiental de la industria de carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Una característica sobresaliente y distintiva de las plantas de carbonato de sodio es su elevado factor de puesta en servicio para la producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay, que es factible y ha quedado demostrado positivamente en la práctica industrial. Ilustra la mejor estrategia integrada a largo plazo de los productores europeos de carbonato de sodio en materia de desarrollo, diseño e inversión en plantas de carbonato de sodio. También muestra los muchos años de experiencia de la industria del carbonato de sodio en el funcionamiento de instalaciones, la limpieza de equipos y los ciclos de mantenimiento planificados, tanto de las unidades tecnológicas como de la unidad de suministro de energía asociada [53, EIPPCB, 2004].

Una de las cuestiones más críticas, para que funcione esta estrategia, es el elevado nivel de integración de la planta de carbonato de sodio con la caldera o la central eléctrica asociada dentro del emplazamiento con el fin de utilizar la economía de escala tanto en la planta de carbonato de sodio como en la central eléctrica asociada [53, EIPPCB, 2004].

Debido a la gran cantidad de toneladas necesarias para la producción, las instalaciones precisan de una gran cantidad de materias primas básicas: caliza y salmuera de cloruro de sodio. Además se necesita una cantidad considerable de energía, agua de refrigeración y una serie de materias primas secundarias, incluido el amoniaco. Una planta de carbonato de sodio moderna y de gran capacidad se caracteriza por los grandes volúmenes de líquido y de flujos de gas y por el elevado nivel de integración, interdependencia y reciclado entre las distintas unidades de las instalaciones [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004].

La calidad de las materias primas seleccionadas y la ubicación geográfica de las instalaciones de fabricación influyen directamente en la composición, el volumen y el tratamiento de los efluentes.

Los principales efectos medioambientales del proceso Solvay en el medio ambiente son: las emisiones a la atmósfera y los vertidos acuosos asociados a la calcinación de la caliza, la carbonación de la salmuera amoniacial y, fundamentalmente, los efectos relacionados con las aguas residuales procedentes de la etapa de “destilación” del proceso [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

La limitada eficiencia de los materiales del proceso Solvay queda definida por la reacción general que produce carbonato de sodio y cloruro de calcio. La mayor parte del cloruro de calcio obtenido en el proceso se debe eliminar dado que el mercado mundial para este producto es bastante limitado [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004] – consultese la Sección 7.11.

Si se tiene en cuenta la actual producción de la industria de carbonato de sodio en la Europa de los 25 de más de 7 millones de toneladas al año, y la cantidad de agua residual procedente de la destilación (~ 10 metros cúbicos por tonelada de carbonato de sodio), cada año es necesario evacuar un gran volumen de aguas residuales.

En algunas instalaciones de la Europa de los 25, cuando no se gestiona correctamente la evacuación de los efluentes de la destilación, se puede dar un problema medioambiental importante (para más información sobre técnicas de gestión consultese la Sección 2.4.7), debido a la duración de las operaciones de producción de carbonato de sodio, y al volumen y composición de los lodos de la destilación (cloruros inorgánicos, carbonatos, sulfatos, álcalis, amoniaco y sólidos en suspensión, incluidos los metales pesados).

Los lodos de la destilación se vierten al medio acuático para su total dispersión (principalmente en el caso de las fábricas de carbonato de sodio situadas en la costa marina de la Europa de los 25) o bien, tras la separación de líquidos y sólidos en cubetas (balsas de decantación) o separadores, el líquido claro saliente se vierte al receptor acuático. Los sólidos separados, depositados en balsas de decantación, se pueden utilizar para la construcción y la acumulación de las cubetas (fundamentalmente en las plantas de carbonato de sodio ubicadas en el interior de la Europa de los 25). En circunstancias excepcionales, cuando la tierra en una ubicación concreta es ácida, se puede mejorar añadiendo estos sólidos y, si las condiciones del mercado lo permiten, es posible emplear los sólidos separados como fertilizante de cal después de un tratamiento posterior. En ciertas condiciones geológicas, los sólidos separados se almacenan en minas de sal subterráneas, mediante la deposición húmeda controlada de los sólidos utilizando salmuera como portadora [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Alemania, 2001].

Por lo general, el vertido de aguas residuales a un curso de agua local de bajo caudal únicamente se puede llevar a cabo tras la separación de los sólidos en suspensión y del posible ajuste del pH cuando así lo exigen las condiciones locales. Los sólidos se desechan en las balsas de decantación, una práctica habitual en la industria del carbonato de sodio de la Europa de los 25, siempre y cuando se adopten y se cumplan las medidas establecidas para la gestión de los vertidos de efluentes líquidos, a fin de evitar la contaminación de las aguas subterráneas debido a la filtración de soluciones de cloruro drenadas desde las balsas de decantación [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA - Alemania, 2001].

2.1.2 Descripción sobre el tipo de producción

2.1.2.1 PROCESO SOLVAY

El proceso Solvay utiliza sal (NaCl) y caliza (CaCO_3) como materias primas. El amoniaco utilizado también en el proceso, se regenera y se recicla casi por completo. La principal ventaja de este proceso es la disponibilidad de materias primas relativamente puras (dependiendo de las condiciones locales) que prácticamente se pueden encontrar en cualquier lugar del mundo. Este factor permite disponer de unidades de producción relativamente cerca de los mercados.

El proceso Solvay genera “carbonato de sodio ligero” con una densidad aparente de aproximadamente 500 kg/m^3 . Este tipo de carbonato se utiliza principalmente para el mercado de detergentes y en ciertos productos químicos intermedios. El “carbonato de sodio ligero” se transforma mediante la recristalización, primero en carbonato de sodio monohidratado, y finalmente en “carbonato de sodio denso” una vez que se ha secado (deshidratación). El carbonato de sodio denso tiene una densidad aparente de aproximadamente 1000 kg/m^3 y se emplea fundamentalmente en la industria del vidrio. El carbonato de sodio denso también se produce mediante compactación.

Algunos productores han realizado varios cambios en el procedimiento original. Los principales cambios son los siguientes:

- el “procedimiento doble”, que permite que las instalaciones de sosa produzcan también cloruro de amonio en cantidades prácticamente similares. El cloruro de amonio se emplea como fertilizante en los cultivos de arroz. Existen varias instalaciones en todo el mundo que utilizan este procedimiento, en su mayoría en China.
- El procedimiento “Akzo” o de “cal seca” que utiliza cal seca en vez de lechada de cal para la recuperación de amoniaco.

2.1.2.2 PROCEDIMIENTO BASADO EN TRONA Y NAHCOLITA

Todos los procedimientos se basan en el tratamiento de minerales cuyas impurezas (orgánicas e inorgánicas) deben almacenarse bajo tierra o en estanques de residuos.

2.1.2.2.1 *Trona*

Los minerales de trona se pueden encontrar bajo tierra (el depósito de trona en río Verde, Wyoming (EE.UU.), en el interior de Mongolia (China), en Henan (China)) o en lagos secos (depósito de salmuera del lago Searles, California

(EE.UU.), depósito de salmuera del lago Magadi (Kenia), depósito de salmuera de Sua Pan (Botswana)) – consultese también [82, UNIDO, 1988].

El tratamiento de trona “seca” bajo tierra consta de varias etapas:

- extracción mecánica mediante el método “por cámaras y pilares” o el método “long wall” (frente único);
- dado que la trona es un mineral sesquicarbonato de sodio impuro ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se debe calentar primero para producir un carbonato de sodio que aún contenga todas las impurezas del mineral;
- a continuación, se disuelve la trona calcinada y la solución se asienta y se filtra para eliminar las impurezas (inorgánicas y orgánicas);
- el licor purificado se vierte a los evaporadores donde precipitan los cristales de carbonato de sodio monohidratado;
- el lodo monohidratado se concentra en centrifugadoras antes de procederse al secado y a su transformación en carbonato de sodio denso.

Los depósitos que proceden de lagos de trona y la trona subterránea en solución se procesan tal y como se indica a continuación:

- disolución de la trona en pozos
- carbonación de la solución para precipitar el bicarbonato de sodio
- filtración del lodo
- calcinación del bicarbonato para obtener “carbonato de sodio ligero”, reciclado del dióxido de carbono para carbonación
- transformación de “carbonato de sodio ligero” en “carbonato de sodio denso” mediante el “método monohidratado”
- dióxido de carbono de reposición producido con el emitido por el gas residual del quemador.

2.1.2.2.2 *Nahcolita*

En Piceance Creek, Colorado, EE.UU. se halló un depósito de nahcolita y, a finales del año 2000, se puso en funcionamiento una planta de carbonato de sodio. Por consiguiente, apenas existe experiencia práctica sobre este procedimiento.

La nahcolita se procesa tal y como se indica a continuación:

- mediante extracción por disolución (pozos con inyección de licor madre caliente procedente de las instalaciones en la superficie);
- la nahcolita debe ser tratada, ya que se trata de un mineral de bicarbonato de sodio impuro (NaHCO_3) ;
- la solución caliente se descarbonata al calentar;

- la solución se envía a sedimentación y filtración;
- a continuación, el licor purificado se envía a los evaporadores donde el sodio monohidratado precipita;
- el lodo monohidratado se concentra mediante centrifugación y los cristales monohidratados se transforman en carbonato de sodio al secarse;
- el licor madre se devuelve a la extracción por disolución.

2.1.2.3 PROCEDIMIENTO DE NEFELINA SIENITA

En Rusia, principalmente en una instalación situada en Siberia, aún se emplea un procedimiento que utiliza minerales mixtos y permite la producción al mismo tiempo de alúmina, cemento y carbonato de sodio.

2.1.2.4 CARBONACIÓN DE LA SOSA CÁUSTICA

Las cantidades pequeñas de carbonato de sodio se generan por la carbonación de la sosa cáustica. Ésta produce una solución de licor cáustico que se trata de forma similar a la descrita más arriba. De forma alternativa, si esta sosa cáustica proviene de celdas de diafragma, contendrá niveles elevados de cloruro de sodio residual que puede utilizarse bien junto con el proceso Solvay tradicional o con el proceso de purificación de la salmuera.

2.1.2.5 CARBONATO DE SODIO COMO SUBPRODUCTO DERIVADO DE LA PRODUCCIÓN DE CAPROLACTAMA

El carbonato de sodio también se fabrica como subproducto derivado de la producción de caprolactama. Este procedimiento es único y específico de una instalación en Europa (la compañía BASF en Ludwigshafen, Alemania, – véase la Tabla 2.3).

En una instalación especial, los efluentes derivados de la síntesis de la caprolactama, cargados con sales de sodio orgánicas y soluciones de ácido carboxílico procedentes de distintos procedimientos, se transforman en sosa que se obtiene en parte fundida y en parte en forma de cenizas. Finalmente mediante disolución, cristalización y calcinación se convierte en carbonato de sodio con fines comerciales [45, UBA - Alemania, 2001].

2.1.3 Aplicaciones en los sectores industriales

El carbonato de sodio es un agente químico básico empleado en varios sectores de la industria (consúltese la Figura 1.15). A continuación se indican los principales sectores.

Industria del vidrio

El carbonato de sodio se utiliza en la fabricación de vidrio plano y vidrio para envases. Cuando actúa como modificador de red o agente fundente, permite una temperatura de fusión más baja de la arena y, por tanto, reduce el consumo de energía.

Industria del detergente

El carbonato de sodio se emplea en gran cantidad de productos domésticos preparados (jabones, polvos desengrasantes, polvos para lavadora) que contienen diferentes proporciones de carbonato de sodio, donde el carbonato de sodio actúa principalmente como potenciador o ablandador de agua.

Industria del acero

El carbonato de sodio se utiliza como fundente, desulfurizador, defosforizador y desnitratador.

Industria metalúrgica no ferrosa

El carbonato de sodio se emplea para el tratamiento de minerales de uranio, la calcinación oxidante del mineral de cromo, el reciclado del plomo de baterías defectuosas así como para el reciclado de zinc y aluminio.

Industria química

El carbonato de sodio se utiliza en un gran número de reacciones químicas para producir compuestos inorgánicos y orgánicos que poseen múltiples aplicaciones. A continuación se enumeran los principales compuestos.

El bicarbonato de sodio refinado se utiliza en:

- piensos para animales;
- industria papelera para encolado de papel;
- espumado de plástico;
- tratamiento del agua;
- tratamiento del cuero;
- tratamiento del gas de combustión, especialmente en incineradores;
- detergentes y productos de limpieza;
- lodo de perforación para mejorar la fluidez;
- polvo para extintores;

- productos alimenticios y de aplicación doméstica: levadura química, bebidas efervescentes, pasta de dientes, etc.
- aplicaciones farmacéuticas: pastillas efervescentes, hemodiálisis.

Sesquicarbonato de sodio utilizado en sales de baño y como ablandador del agua.

Carbonato de sodio químicamente puro utilizado en la industria farmacéutica, cosmética, alimenticia y en la industria química fina.

Percarbonato de sodio, utilizado como agente decolorante de diversos tejidos y como componente de polvos detergentes para uso doméstico y para aplicación cosmética.

Otros productos químicos inorgánicos como fosfato de sodio, silicatos de sodio, sulfitos de sodio y bicromato de sodio. Algunos de estos pertenecen a la industria de los productos LVIC-S y poseen numerosas aplicaciones (consúltese el Capítulo 7).

Otras aplicaciones

Además de las aplicaciones en los sectores industriales citados anteriormente, el carbonato de sodio también se emplea en la producción de diversos fertilizantes sintéticos, la producción de bentonitas de sodio artificiales o bentonitas activadas, la industria de colorantes orgánicos e inorgánicos, la industria del esmalte, la industria petrolífera y la industria de grasas, colas, gelatinas, etc.

2.1.4 Capacidad de producción mundial y europea

2.1.4.1 PRODUCCIÓN MUNDIAL

Se estima que la actual capacidad declarada de carbonato de sodio en el mundo se sitúa en torno a los 42 millones de t/año.

En la Tabla 2.2 se presenta la división entre los procedimientos y las áreas geográficas.

Capacidad de producción millones de toneladas/año	UE 25	Resto de Europa*	Norte-américa	Latinoamérica	Asia	África	Oceania	Total
Proceso Solvay	7,7	6,6		0,5	9,7	0,1	0,4	25
Procedimiento de minerales de sodio			11,6		0,5	0,6		12,7
Otros	0,1	0,8			3,7			4,6
Total	7,8	7,4	11,6	0,5	13,9	0,7	0,4	42,3

*Resto de Europa – capacidad de carbonato de sodio en Rusia, Ucrania, Turquía, Rumanía, Bulgaria y Bosnia

Tabla 2.2: Capacidad de producción mundial de carbonato de sodio (año de referencia: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.4.2 UNIÓN EUROPEA

En la Unión Europea (Europa de los 25) tan sólo hay cinco fabricantes que emplean el proceso Solvay: productor A, productor C, productor D, productor E y productor F, con una capacidad total de 7725 kt/año. El productor K dispone de dos instalaciones que también producen carbonato de sodio con una capacidad combinada de 65 kt/año.

El productor A cuenta con siete instalaciones ubicadas en seis países (Francia, Alemania, Italia, España, Portugal y Austria) con una capacidad total de 4200 kt/año. El productor C dispone de tres instalaciones en dos países (Reino Unido y Países Bajos) con una capacidad total de 1375 kt/año. El productor D tiene una instalación en Francia con una capacidad de 600 kt/año. El productor E dispone de una instalación en Alemania, con una capacidad de 450 kt/año. El productor F opera dos instalaciones en Polonia con una capacidad combinada de 1100 kt/año.

En la Tabla 2.3 se puede observar la capacidad de carbonato de sodio y los productores en Europa (año de referencia 2002).

Productores	País - ubicación	Capacidad (kt/año)	Inicio de la instalación (*)
Productor A	Francia – Dombasle	700	1874
	Alemania – Rheinberg	600	1903
	Alemania – Bernburg	540	1883
	España – Torrelavega	950	1908
	Italia – Rosignano	1020	1917
	Portugal – Povoa	230	1934
	Austria – Ebensee	160	1885
Productor B	Bulgaria – Devnya	1200	1954
Productor C	Reino Unido – Northwich (Winnington/Lostock)	1000	1873
	Países Bajos – Delfzijl	375	1958
Productor D	Francia – La Madeleine	600	1884
Productor E	Alemania, – Stassfurt	450	1886
Productor F	Polonia – Janikowo	550	1957
	Polonia – Inowroclaw	550	1879
Productor G	Turquía – Mersin	800	1975
Productor H	Rumanía – Govora	400	1960
Productor I	Rumanía – Ocna Mures	310	1894
Productor J	Bosnia – Herzegovina	260	1893
Productor K	Alemania, – Ludwigshafen	65	-
Total	UE-25 + 4 Países	10760	1873 – 1975

(*) Todas estas instalaciones se han modernizado en varias ocasiones a fin de incorporar tecnología actualizada y la capacidad de las instalaciones se ha ido incrementando progresivamente para adaptarse a la demanda del mercado.

Nota 1: la capacidad de carbonato de sodio en la Europa de los 25 se estima en 7790 kt al año.

Nota 2: En total la capacidad de carbonato de sodio en la Europa de los 25 + (Bulgaria, Rumanía, Turquía y Bosnia-Herzegovina) se calcula en 10760 kt al año.

Nota 3: Si se compara con la Tabla 2.2, la Tabla 2.3 no incluye la capacidad de carbonato de sodio en Rusia y Ucrania.

Nota 4: la planta de carbonato de sodio en Ludwigshafen se basa en un procedimiento especial relacionado con la producción de caprolactama

Tabla 2.3: Capacidad de carbonato de sodio y productores en Europa (año de referencia: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

En el mapa de la Figura 2.1 (año de referencia 2002) se muestran los centros de producción en la Unión Europea (Europa de los 25). En consonancia con los datos incluidos en la Tabla 2.3, el mapa de la Figura 2.1 también indica las ubicaciones de las cinco plantas de carbonato de sodio en cuatro países fuera de la Europa de los 25 (Bulgaria 1, Rumanía 2, Turquía 1, Bosnia – Herzegovina 1).



Figura 2.1: Distribución de las plantas de carbonato de sodio dentro y fuera de la Europa de los 25 (proceso Solvay, 2002)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.5 Aspectos socioeconómicos

2.1.5.1 INTEGRACIÓN SOCIAL – EMPLEO

Se calcula que el número total de personas que trabajan directamente para los productores europeos (Europa de los 25) es de 8.500 (o cerca de 900 t por persona empleada al año). Estas cifras dependen de los límites de funcionamiento y varían de un emplazamiento a otro. Además, existe una serie de subcontratistas que trabajan en las instalaciones realizando actividades tales como embolsado, carga, transporte, ingeniería, construcción y mantenimiento. Se estima que estas actividades requieren 14.000 personas y, por ello, unas 22.500 personas trabajan, ya sea directa o indirectamente, en la producción de carbonato de sodio y derivados en la UE.

2.1.5.2 FLUJO DE CAPITAL EN LA INDUSTRIA COMUNITARIA DEL CARBONATO DE SODIO

Se estima que el capital invertido necesario para construir una nueva planta de carbonato de sodio en la Unión Europea es muy elevado, cerca de 600 euros por tonelada de capacidad anual (excluyendo el coste de las plantas de generación de vapor y de energía). La actual situación económica de la Unión Europea no justifica la construcción de nuevas instalaciones y durante muchos años los productores han ido revitalizando y modernizando progresivamente las instalaciones ya existentes (consúltense las Secciones 1.1.4.3 y 2.1.1.).

2.1.5.3 SITUACIÓN ECONÓMICA GENERAL

Desde finales de los ochenta, la progresiva apertura de las fronteras, así como la reducción de las barreras comerciales y de los costes de transporte, han creado unas condiciones muy competitivas en el sector del carbonato de sodio. En la actualidad, el mercado del carbonato de sodio se puede considerar un producto básico en el mundo.

La industria comunitaria del carbonato de sodio se ha resentido gravemente por estos cambios. En los últimos diez años se han cerrado seis instalaciones: tres en Alemania, una en Francia, una en Bélgica y una en Austria (cerrada en 2005).

La industria comunitaria del carbonato de sodio ha realizado constantes esfuerzos para mejorar su competitividad y así hacer frente a las importaciones baratas de carbonato de sodio procedentes de Europa del Este y los EE.UU. Durante muchos años la industria del carbonato de sodio de estas regiones se ha visto favorecida, y en ciertos casos aún lo sigue estando, por los costes energéticos más bajos del gas natural y la electricidad.

Además, una tonelada de carbonato de sodio producida en los EE.UU. con trona requiere menos energía que la basada en el proceso Solvay [91, Takuji Miyata, 1983], [82, UNIDO, 1988]. Esta ventaja con respecto a los costes se ve reducida, sin embargo, por unos costes de transporte más elevados a la hora de su exportación de los EE.UU. a Europa.

Asimismo, el coste total de la mano de obra en la Unión Europea es, por lo general, claramente superior que en los EE.UU. y que en Europa del Este [9, CEFIC, 2004].

2.1.5.4 TASAS E IMPUESTOS MEDIOAMBIENTALES

El sector del carbonato de sodio es especialmente sensible a las tasas e impuestos medioambientales cuando se basan en la superficie ocupada, el consumo de agua, las entradas y salidas de energía y las emisiones. En algunos países de la UE, el total de tasas e impuestos, incluidos los impuestos locales, energía, extracción, alojamiento, formación y bienes (sólo algunos de ellos se atribuyen completamente al medio ambiente) asciende a 6,4 euros/t de carbonato de sodio.

2.1.5.5 COSTE DE FABRICACIÓN Y COSTE OPERATIVO

Las cifras exactas de los costes de producción son confidenciales. En la Tabla 2.4 se presenta una estimación aproximada facilitada por los consultores.

Artículo	Coste (euro/t de carbonato de sodio)
Materias primas	25
Energía	40
Mano de obra	35
Mantenimiento	20
Total (costes)	120

Tabla 2.4: Costes de fabricación de carbonato de sodio
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Es necesario analizar estos datos con reservas ya que los costes operativos varían dependiendo de una serie de factores, incluida la ubicación de la instalación, la propiedad de las materias primas, las fuentes de energía, etc.

2.2 Técnicas y procedimientos aplicados

2.2.1 El proceso Solvay

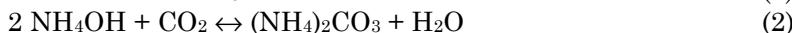
2.2.1.1 PRINCIPALES REACCIONES QUÍMICAS

El proceso Solvay para la producción de carbonato de sodio se puede resumir en la ecuación teórica global que incluye los dos principales componentes: cloruro de sodio y carbonato de calcio.

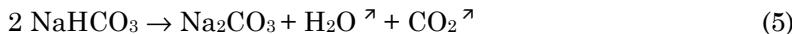


En la práctica, no se puede llevar a cabo esta forma directa y para obtener el producto final, es decir, el carbonato de sodio, se requiere la participación de otras sustancias y de muchas otras etapas del proceso.

Las primeras reacciones tienen lugar en la solución salina (salmuera). En primer lugar se absorbe el amoniaco (1) y, a continuación, la salmuera amoniacal reacciona con el dióxido de carbono para formar los siguientes compuestos intermedios: carbonato amónico (2) y luego bicarbonato amónico (3). Si se continúa con la inyección del dióxido de carbono y se refrigerera la solución, se logra la precipitación del bicarbonato de sodio y se forma el cloruro de amonio (4). A continuación se indican las reacciones químicas en las distintas etapas del proceso:



Los cristales del bicarbonato de sodio se separan del licor madre mediante filtración. A continuación el bicarbonato de sodio se descompone térmicamente en carbonato de sodio, agua y dióxido de carbono (5).



El CO₂ se recupera en la etapa de carbonación (véanse ecuaciones 2 y 3 más arriba). El ciclo de recuperación de CO₂ se muestra en la Figura 2.2 más abajo.

El licor madre se trata para recuperar el amoniaco. El filtrado de cloruro de amonio (4) reacciona con el álcali, por lo general, lechada de cal (6), seguido de la extracción por arrastre de vapor para recuperar el amoniaco gaseoso libre:



En la etapa de absorción se recicla el NH₃ (ecuación 1 anterior). El ciclo de recuperación del amoniaco se muestra en la Figura 2.2.

El dióxido de carbono y el hidróxido de calcio se producen por la calcinación de la caliza (7) seguido por la hidratación del óxido de calcio (8).

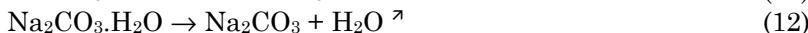


La salmuera (NaCl) se debe tratar antes de entrar en el proceso para la eliminación de las impurezas: calcio y magnesio. Si estas impurezas no se retiran, actuarán con el álcali y el dióxido de carbono produciendo sales insolubles y contribuirán, por tanto, a la formación de incrustaciones dentro del equipo. Las reacciones de purificación de la salmuera se describen en las siguientes ecuaciones:



El carbonato de sodio formado (ecuación 5) se denomina “carbonato de sodio ligero” ya que su densidad aparente es de aproximadamente 0,5 t/m³.

Una operación posterior denominada densificación permite que este valor prácticamente se duplique mediante cristalización a sodio monohidratado (ecuación 11) seguida de la deshidratación (ecuación 12) o bien, en casos puntuales, mediante compactación del carbonato de sodio ligero. El producto final es la “sosa densa”.



2.2.1.2 FASES DEL PROCESO

El proceso Solvay se ha descrito en varias referencias, tales como: [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [13, EIPPCB, 2000], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Las reacciones químicas descritas en la Sección 2.2.1.1. se efectúan industrialmente en las distintas etapas del proceso (áreas de las instalaciones) tal y como se señalan en la Figura 2.2.

En la Tabla 2.5 se señalan los nombres habituales de las áreas de la planta donde tienen lugar las principales operaciones del proceso

Área	Actividad
Purificación de salmuera	Preparación de salmuera (9) (10) (*)
Hornos y apagador de cal (agitador dispersador)	Calcinación de caliza y producción de lechada de cal (7) (8)
Absorción	Absorción de amoniaco (1)
Columnas (torres de carbonación)	Precipitación de NaHCO_3 (2) (3) (4)
Filtración	Separación de los cristales de NaHCO_3 del licor madre
Calcinación	Descomposición de NaHCO_3 en Na_2CO_3 (5)
Destilación	Recuperación de amoniaco (6)
Densificación	Producción de carbonato de sodio denso (11) (12)

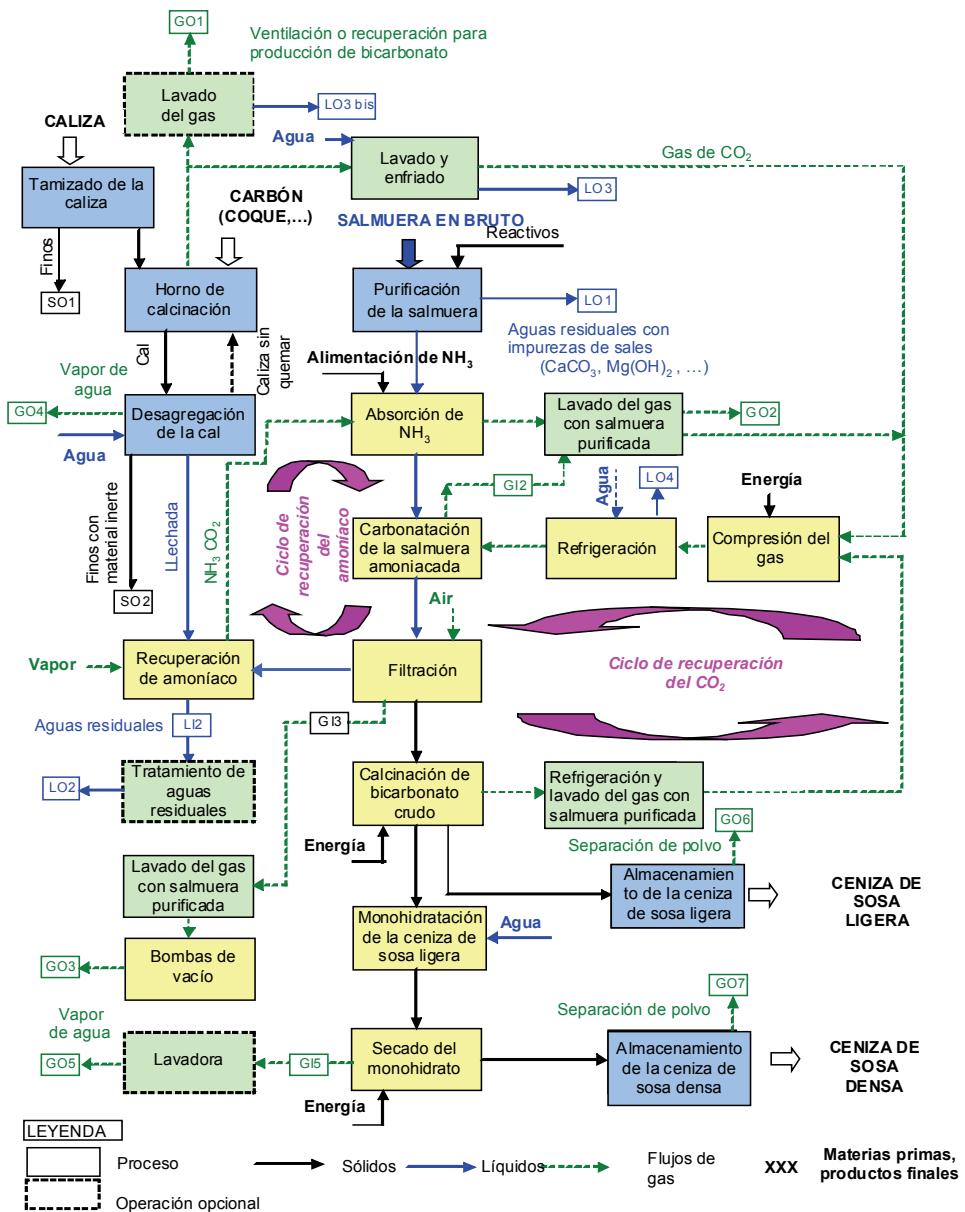
(*) las cifras entre paréntesis hacen referencia a la ecuaciones en la Sección 2.2.1.1

Tabla 2.5: Áreas y operaciones en la planta de carbonato de sodio basadas en el proceso Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.1.2.1 *Purificación de salmuera*

Las impurezas tales como el calcio y el magnesio se han de eliminar de la salmuera. Esta operación se efectúa en el área de purificación de la salmuera. Los iones magnesio Mg^{2+} precipitan como hidróxido de magnesio insoluble $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante la adición de un reactivo alcalino. El reactivo más utilizado es la lechada de cal dado que ya se produce en grandes cantidades para la recuperación de amoniaco; otra posibilidad es utilizar el hidróxido de sodio (NaOH). Los iones calcio Ca^{2+} precipitan como carbonato de calcio insoluble CaCO_3 mediante la reacción con carbonato de sodio. Dependiendo del proceso de purificación empleado y del contenido de sulfato y magnesio, se puede precipitar una cierta cantidad de calcio en forma de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La adición de estos dos reactivos se regula de tal modo que se pueda alcanzar el excedente necesario de reactivos para una purificación adecuada. Un periodo de reacción suficiente de la suspensión, que contenga CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en suspensión, garantiza una correcta cristalización de los dos componentes. A partir de entonces, la separación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 de la salmuera purificada se obtiene normalmente en un decantador o separador de salmuera. El decantador se debe purgar con frecuencia (flujo LO1 en la Figura 2.2). La purga se puede tratar de la misma forma que el agua residual de la destilación (véase la Sección 2.3.10) o se devuelve a los pozos o minas de sal una vez tratada (véase la Sección 2.3.10.2.2).



GI, GO LI, LO SI, SO = Entradas/salidas de flujos sólidos, gaseosos, líquidos

Figura 2.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.1.2.2 *Hornos de cal y producción de lechada de cal*

En teoría, el balance de CO₂ en el proceso de carbonato de sodio es estequiométricamente neutro. Sin embargo, se necesita un excedente de CO₂ para compensar la absorción incompleta de CO₂ en la etapa de carbonación, en los distintos lavadores (flujos GO₂ y GO₃) y las pérdidas que se producen en el tratamiento del licor madre en el área de destilación (LI2). Este excedente de CO₂ se genera mediante la combustión (normalmente) de coque, que proporciona la energía empleada para la descomposición de caliza y es la fuente adicional de CO₂. La calcinación de la caliza (forma natural del CaCO₃) se efectúa a un intervalo de temperatura entre 950 y 1100 °C.

Las condiciones de funcionamiento de un horno de cal, adaptado a la producción de carbonato de sodio, son bastante diferentes a las utilizadas en la producción de cal, debido a la necesidad de producir un gas con la máxima concentración de dióxido de carbono para su posterior empleo en el proceso. Esto se realiza en detrimento de la pureza de la cal producida, que será inferior a la necesaria en la industria de fabricación de cal (consúltese el BREF sobre la Industria de fabricación de cal y cemento). A fin de mejorar el tamaño de las partículas de caliza cargadas en el horno de cal, algunas veces se efectúa el cribado antes de cargar el horno (flujo SO1 en la Figura 2.2).

Teniendo en cuenta las cantidades de caliza que se deben quemar y la concentración necesaria de CO₂ que se ha de alcanzar en las plantas de carbonato de sodio, la contribución energética se realiza, por lo general, mediante combustibles fósiles sólidos tales como el coque, el carbón o el lignito.

El uso de combustible gaseoso produciría una concentración de CO₂ demasiado baja en el gas generado imposibilitando su uso posterior sin una unidad de re-concentración adicional.

La cal calcinada cruda, producida por los hornos de cal asociados a una planta de carbonato de sodio, contiene aproximadamente entre el 75 y el 90% de CaO. Aunque en la variante “Akzo” del proceso Solvay – véase la Sección 2.1.2.1 – la “cal seca” se emplea de forma local obteniéndose ciertos beneficios, el uso directo de cal calcinada bruta en forma sólida es muy poco común dado que es difícil controlar un nivel de suministro adecuado del material cuando el componente activo, el CaO, no es constante. Si se hidrata el CaO en lechada de cal, se logra un mejor control de la adición de álcali durante la etapa de recuperación de amoniaco.

La hidratación de la cal cruda se efectúa en apagadores de cal (agitadores dispersadores) donde la cal cruda y los flujos de agua se regulan para garantizar que el contenido de álcali de la lechada de cal producida sea lo más constante posible.

Esta reacción es altamente exotérmica. Parte del calor generado provoca que se evapore algo de agua liberada desde la salida del apagador (GO4). Durante la hidratación, los materiales inertes finos de la caliza (sulfatos, sílice, arcilla, compuestos de sílice y alúmina, caliza no calcinada y otros) se pueden encontrar fundamentalmente en la lechada de cal. Las partículas más grandes se separan mediante cribado, se lavan y se reciclan o bien se vierten fuera del proceso (flujo de SO₂ en la Figura 2.2). Las piezas de caliza no calcinadas se reciclan.

2.2.1.2.3 *Absorción de amoniaco*

El amoniaco se recupera mediante el reciclado del gas de salida desde la planta de destilación hasta la etapa de absorción, donde se absorbe en salmuera purificada. Este flujo contiene principalmente NH₃ recuperado y una cantidad de CO₂. Esta operación química se efectúa en un equipo que permite el contacto próximo del gas y del líquido. Dado que la absorción de amoniaco es una reacción exotérmica, para mantener la eficiencia es necesario enfriar el líquido durante este proceso. La solución del gas de salida, con una concentración de amoniaco controlada, se denomina salmuera amoniacial. Cualquier gas que no se absorba (flujo GI2) se envía al lavador donde se pone en contacto con la salmuera purificada para eliminar las trazas de amoniaco antes de que se recicle o se libere a la atmósfera (flujo GO2).

2.2.1.2.4 *Precipitación de bicarbonato de sodio*

La salmuera amoniacial se enriquece progresivamente con CO₂ (carbonatado) con dióxido de carbono reciclado derivado de la calcinación del bicarbonato de sodio y del dióxido de carbono producido por los hornos de cal. Para garantizar una absorción adecuada del CO₂ y una precipitación de bicarbonato de sodio, la salmuera amoniacial se enfriá con agua. La suspensión de los cristales que salen de las columnas o de los carbonatadores se envía a los filtros. El gas de salida de las torres de carbonación se envía al lavador final donde se pone en contacto con la salmuera purificada para absorber las trazas de NH₃ aún presentes en el gas antes de ser liberado a la atmósfera (flujo GO2). De forma opcional se pueden utilizar lavadores separados o combinados con gas residual procedentes del sistema de absorción de vacío.

2.2.1.2.5 *Separación del bicarbonato de sodio del licor madre*

La separación de los cristales de bicarbonato de sodio del licor madre se consigue mediante centrifugadoras o filtros de vacío. Una vez que se lava la torta para eliminar el licor madre, ésta se envía a la etapa de calcinación. El “licor madre”

de la etapa líquida se envía al área de destilación para la recuperación del amoniaco. Allí donde se utilizan filtros, el aire se empuja a través de la torta mediante bombas de vacío. A continuación, este gas que lleva amoniaco y parte de CO₂ (flujo GI3) se limpia en un lavador alimentado con salmuera purificada antes de ser liberado a la atmósfera (flujo GO3).

El bicarbonato de sodio “crudo” fabricado mediante el proceso de carbonación es la “salida” primaria del proceso Solvay. El bicarbonato producido de este modo se conduce a la etapa de calcinación (Sección 2.2.1.2.6), donde se convierte en producto acabado de carbonato de sodio sólido.

En algunos casos se puede extraer del ciclo del proceso Solvay una pequeña parte de este bicarbonato “crudo” que, aunque sea fundamentalmente bicarbonato de sodio, también contiene una mezcla de distintas sales (bicarbonato amónico, carbonato de sodio y cloruro de sodio). El bicarbonato se seca como producto de bicarbonato “crudo” sin purificación mediante un proceso de secado simple. Este producto crudo puede emplearse en algunos establecimientos comerciales. No obstante, este proceso no se describe en detalle dado que algunos de los gases de secado producidos mediante este proceso simple se tratan en combinación con gases derivados del proceso Solvay y, además, se aplica la habitual tecnología de reducción. No hay que confundir el bicarbonato “crudo” con el bicarbonato de sodio refinado, que es un producto purificado fabricado de acuerdo con el proceso descrito en la Sección 2.3.6.2.

2.2.1.2.6 *Calcinación del bicarbonato de sodio*

La torta de bicarbonato de sodio se calienta (de 160 a 230 °C) para lograr la calcinación a “carbonato de sodio ligero” en etapa sólida y una etapa gaseosa que contiene CO₂, NH₃ y H₂O.

Este gas se enfriá para permitir que el agua se condense. La condensación generada se envía, ya sea de forma directa o a través del agua de lavado del filtro, a la destilación para la recuperación del NH₃. Tras la limpieza, el gas (concentración elevada de CO₂) se comprime y se envía a las columnas de carbonación (véase el ciclo de recuperación de CO₂ en la Figura 2.2).

Por lo general, la energía necesaria para la calcinación del bicarbonato de sodio se obtiene del vapor condensado en el intercambiador de calor tubular que rota a través del bicarbonato de sodio a granel. El método, que consiste en el calentamiento externo mediante combustión de gas o fueloil en un tambor rotatorio que contiene bicarbonato de sodio, se presenta de forma ocasional en la industria del carbonato de sodio.

2.2.1.2.7 Recuperación de amoniaco

Uno de los logros más importantes del proceso Solvay es la elevada eficiencia del circuito cerrado de reciclado de amoniaco ilustrado en la Figura 2.2. Por este circuito pasan unos 500-550 kg de NH₃ por tonelada de carbonato de sodio, y la pérdida de amoniaco es inferior al 0,5% del caudal. El objeto de este importante proceso de “destilación” es recuperar el amoniaco del cloruro de amonio que contienen los licores madre recuperados de los filtros/centrifugadoras de bicarbonato.

Una vez que se precalienta con el gas de salida del destilador, apoyado por la inyección del vapor en la parte inferior de la columna de extracción por vapor del NH₃, el licor madre libera casi todo su contenido de CO₂. La adición de álcali, normalmente en forma de lechada de cal, descompone el NH₄Cl en CaCl₂ y NH₃ que se extrae de la solución inyectando un vapor a baja presión en la parte inferior de la columna de destilación. La solución del gas de salida contiene cloruro de calcio además de todos los materiales residuales sólidos. El rendimiento de la recuperación de amoniaco se controla según la concentración de amoniaco mínima exigida en el líquido vertido. Cuanto menor sea el valor exigido, mayor será la cantidad de extracción por vapor y, por tanto, mayor será el consumo total de energía (efectos cruzados) y mayor será el coste de la recuperación de amoniaco. Si se toman como base las consideraciones locales se puede señalar un valor óptimo. Este control únicamente se puede aplicar hasta un nivel teórico de concentración mínima de amoniaco.

Después de enfriar y condensar el vapor, la etapa gaseosa, que contiene CO₂ y NH₃ recuperados, se devuelve al área de absorción para su reutilización. La etapa líquida procedente de la unidad de destilación contiene: cloruro de sodio sin reaccionar (la reacción (4) señalada en la Sección 2.2.1.1. no está completa debido a limitaciones termodinámicas y cinéticas), cloruro de calcio resultante de una reacción con NH₄Cl, materias sólidas derivados principalmente de la caliza original y, por último, una pequeña cantidad de cal conservada como excedente que puede garantizar una descomposición total de NH₄Cl. Este líquido denominado “líquido DS” o “purga del destilador (DBO)” (flujo LI2 en la Figura 2.2), se trata de distintas formas dependiendo del emplazamiento en cuestión y de los procesos empleados. El líquido transparente derivado del “líquido DS” se puede utilizar, además, para la producción de cloruro de calcio. Se pueden producir diferentes calidades para adecuarse a los requisitos del mercado, incluidas soluciones concentradas de CaCl₂ y sólidos hidratados o anhidros.

2.2.1.3 ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL PRODUCTO

El carbonato de sodio se debe almacenar en un lugar seco para evitar la hidratación, la formación de costras o el endurecimiento. Se han de tomar las precau-

ciones necesarias para impedir que los productos almacenados en las inmediaciones lo contaminen y para evitar la liberación de polvo de carbonato de sodio durante su manipulación (consultese el BREF sobre Emisiones generadas por almacenamiento).

El carbonato de sodio se almacena la mayor parte del tiempo en silos de hormigón o metálicos de gran capacidad. Debido a la elevada capacidad diaria de las unidades de producción (1000 t/día o más), el volumen total de almacenamiento disponible suele ser inferior a una semana de producción.

La manipulación del carbonato de sodio denso a granel se consigue fácilmente, por ejemplo, mediante cintas transportadoras. Se han de tomar las precauciones necesarias para evitar y controlar la liberación de polvo y se han de seleccionar métodos de manipulación para minimizar la reducción del tamaño de las partículas del producto.

2.2.2 Materias primas

Dado que la producción de carbonato de sodio es una operación de bajo coste y de gran tonelaje, tradicionalmente las instalaciones se han emplazado cerca de alguno o de todos los depósitos de materias primas importantes (caliza, depósitos de sal, agua) a fin de reducir los costes de transporte.

Es necesario subrayar que la selección de materias primas es una decisión de relevancia estratégica dado que la calidad de las materias primas influye directamente en las cantidades de residuos generados – véanse en concreto las secciones 2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3, 2.2.4.1., 2.3.4.1., 2.4.7 y 2.4.7.1 más abajo.

Una de las cuestiones más importantes, relacionadas con la calidad de las materias primas empleadas para la producción de carbonato de sodio, es la carga de metales pesados en los sólidos en suspensión vertidos a las aguas residuales desde la unidad de destilación – véase, en concreto, la Sección 2.2.4.1.1 más abajo.

No obstante, cabe señalar que la selección de materias primas se basa en una serie de factores críticos, entre los que el contenido de metales pesados es tan solo uno de los aspectos que ha de tenerse en cuenta. Dado que los metales pesados están presentes, de forma natural y en distintos grados, en las principales materias primas empleadas (caliza y salmuera), los productores sólo influyen de forma limitada a la hora de reducir la cantidad de metales pesados que se introducen en las plantas de carbonato de sodio.

2.2.2.1 SALMUERA

El cloruro de sodio (es decir, la sal común) se extrae mediante extracción por disolución desde los depósitos subterráneos formados durante los períodos geológicos (eras mesozoica y paleozoica) por la evaporación del agua del mar. En el proceso Solvay, el cloruro de sodio reacciona en una etapa líquida. Esto se conoce como salmuera, que contiene la máxima cantidad de cloruro de sodio posible (cerca de 300 g de NaCl/l) y casi está saturada. Esta salmuera también contiene impurezas, principalmente magnesio, calcio y sulfato (véase la Sección 2.2.1.2.1). En algunos casos el licor madre, derivado del proceso de producción de sal, también se puede utilizar como materia prima para sustituir parcialmente a la salmuera cuando el licor tiene una composición adecuada para el proceso de producción de carbonato de sodio.

Los criterios básicos para seleccionar la salmuera sin refinar incluyen [108, CEFIC-ESAPA, 2005]:

- sal de pureza máxima para evitar costes de purificación excesivos;
- espesor apropiado del depósito que permita una extracción técnicamente viable y una explotación rentable.

La salmuera sin refinar purificada se puede almacenar en depósitos abiertos realizados en acero bajo en carbono, polímeros o bien en embalses abiertos revestidos.

2.2.2.1.1 *Composición habitual de la salmuera*

En la Tabla 2.6 se muestra la composición habitual de las salmueras sin depurar y purificada.

Composición (g/l)	Salmuera sin refinar	Salmuera purificada
Na ⁺	120 – 125	115 – 125
Cl ⁻	186 – 192	180 – 190
SO ₄ ²⁻	2,4 – 10	2,6 – 8,5
Ca ²⁺	0,8 – 1,7	0 – 0,2
Mg ²⁺	0 – 1,5	0 – 0,1
CO ₃ ²⁻		0,4 – 0,9
OH ⁻		0 – 0,3

Tabla 2.6: Salmueras sin refinar y purificada (intervalos de composición habitual) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Debería señalarse que la salmuera sin refinar también contiene metales pesados. No obstante, la relevancia de los metales pesados en la salmuera sin refinar es relativamente baja, cerca del 6% de todos los metales pesados que se introducen en la planta de carbonato de sodio (véase la Sección 2.2.4.1.1.más abajo). El contenido de los metales pesados en la salmuera sin refinar también varía con el paso del tiempo.

2.2.2.2 CALIZA

Los depósitos de caliza se forman de las capas calcáreas y de los esqueletos de biota así como de la precipitación química y bioquímica en el mar durante las eras mesozoica y paleozoica.

Un contenido elevado de CaCO_3 en la caliza constituye un parámetro importante para evitar las dificultades relacionadas con la calcinación de caliza y para mejorar la eficiencia en la producción. También se minimiza el coste que supone el transporte de la parte inerte de la caliza desde la cantera hasta la planta de carbonato de sodio.

Una caliza rica en CaCO_3 (véase la Sección 2.2.4.1 para otras propiedades importantes de la caliza) no sólo permite reducir las materias sólidas en el efluente de la unidad de destilación, sino que también permite disminuir el volumen de los sólidos tratados en aquellas plantas de carbonato de sodio que tienen sedimentación.

La distribución granulométrica de la caliza de las canteras es, por lo general, entre 40 y 200 mm. Cuanto más homogénea sea, mejor funcionará el horno de cal pero mayor será la cantidad de subproducto fino de caliza producido en la cantera.

A continuación se presentan los criterios básicos y una jerarquía para seleccionar una fuente de caliza adecuada [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], [39, S. Leszczynski et al, 1978]:

- calidad química que incluye:
 - la pureza de la caliza en términos de contenido (%) de CaCO_3
 - las impurezas, principalmente en referencia al contenido (%) de MgCO_3
- características físicas que incluyen:
 - el tamaño de la caliza en trozos alimentada a los hornos de cal en el rango más estrecho posible;
 - la dureza adecuada de la caliza para resistir su manipulación entre la cantera de caliza y la planta de carbonato de sodio, y la resistencia a la compresión en los hornos de cal verticales;

- la baja porosidad (para evitar una retención excesiva de agua en la caliza);
- las adecuadas propiedades de la calcinación de la caliza adaptadas a la calcinación en un horno de cal vertical, lo que permite un elevado rendimiento de la cal reactiva que ha de obtenerse;
- ubicación del depósito de caliza;
- disponibilidad de transporte económico;
- contenido de metales pesados en depósitos de caliza de origen natural.

Por consiguiente, al seleccionar la fuente de caliza adecuada se han de establecer una serie de parámetros adecuados para una ubicación concreta. Se debe subrayar que normalmente los depósitos de caliza se seleccionan antes de la construcción de una planta de carbonato de sodio determinada, y que las canteras de caliza se explotan habitualmente durante la vida útil de la planta de carbonato de sodio por lo que son limitadas las perspectivas de que se produzca algún cambio importante en el abastecimiento.

En condiciones locales específicas se pueden cambiar de un depósito de caliza a otro (agotamiento de un depósito, capas de caliza de menor calidad que requieren una explotación de cantera selectiva) pero normalmente la selección de un depósito de caliza es una decisión de importancia estratégica para el diseño, la construcción y la posterior explotación de la planta de carbonato de sodio – consultese la Sección 2.4.7.1.

Debido a la distribución granulométrica y, en consecuencia, a la baja sensibilidad al desplazamiento, el almacenamiento de caliza no requiere precauciones específicas distintas a las adoptadas habitualmente, es decir, almacenamiento al aire libre.

2.2.2.2.1 Composición típica de la caliza

La calidad de la caliza es un parámetro muy importante en la producción de carbonato de sodio dado que influye directamente en el nivel de sólidos vertidos, junto con las aguas residuales, desde la unidad de destilación.

En las 14 plantas de carbonato de sodio de la Europa de los 25 no existe una composición típica de la caliza empleada y el contenido de CaCO_3 en la caliza varía del 84 al 99% [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. No obstante, cuanto mayor sea el contenido de CaCO_3 en la caliza y menor el número de impurezas, especialmente metales pesados, más adecuada será la caliza para reducir el impacto medioambiental de la producción de carbonato de sodio.

Basándose en los últimos análisis efectuados en las canteras de caliza europeas [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], los datos sobre la composición media de algunas calizas empleadas en la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25 se presentan en la Tabla 2.7 (véase también la Sección 2.4.7.1 sobre la selección de la caliza, salmuera y coque con la calidad adecuada).

Canteras	unidad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaCO₃	%	99,0	98,4	99,2	97,6	95,0	89,1	97,8	84,8	96,2
MgCO ₃	%	0,44	1,03	0,54	1,41	1,41	0,89	1,19	4,44	1,47
SiO ₂	%	0,15	0,35	0,54	0,56	0,97	0,12	0,11	4,68	0,56
SO ₃	%	0,04		0,01	0,15	0,14	0,18	0,15	0,45	0,01
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	%	0,10	0,17	0,10	0,10	0,44	0,10	0,12	2,21	0,57
Metales pesados										
As	ppm	0,32	0,3	0,67	0,3	1,4	<1,3	0,48	<0,02	1
Cd	ppm	0,41	0,34	0,57	0,3	0,2	<0,15	0,12	<0,002	0,4
Cr	ppm	3,21	5,81	6,18	2,7	0,7	<3,8	1,4	<0,09	1,5
Cu	ppm	0,94	3,02	1,4	0,4	0,7	<0,6	1,25	<0,002	1,5
Hg	ppm	0,001	0,001	0,001	0,010	0,015	<0,025	0,220	<0,015	0,020
Ni	ppm	1,04	1,36	2,53	0,9	1,2	<3	0,89	<0,02	2,1
Pb	ppm	10,21	0,85	1,7	1,3	14,1	<3,1	45,1	<0,02	1,8
Zn	ppm	42,43	3,28	14,1	3,4	14,7	<1,4	9,2	<0,14	7,9

Tabla 2.7: Composición de algunas calizas empleadas en la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25 [107, CEFIC-ESAPA, 2005]

En el ejemplo representativo de la Tabla 2.10 (véase la Sección 2.2.4.1.1. más abajo) se debería señalar que la caliza contiene cerca del 73% del total de metales pesados que se introducen en la planta de carbonato de sodio. El origen de los metales pesados en la caliza se debe a la abundancia natural de estos elementos en la piedra a granel (cuando la caliza se depositó geológicamente y en la última etapa de mineralización a lo largo de las líneas de fallas en la formación de la caliza). Existen variaciones entre las diferentes fuentes de caliza.

2.2.2.3 CARBÓN PARA LA CALCINACIÓN DE LA CALIZA EN EL HORNO DE CAL

El coque y, en raras ocasiones, el carbón, se emplean en la calcinación de la caliza en hornos de cal para la producción de carbonato de sodio, debido a la necesidad de obtener la máxima concentración posible de CO₂. Otro tipo de combustibles, como son el gas natural o el fueloil, producirían una concentración demasiado baja de CO₂ en el gas del horno. Esto es muy importante dado que el gas del horno se utiliza además en el proceso por su contenido de CO₂. Una concen-

tracción superior de CO₂ en el gas del horno permite reducir el tamaño del equipo y evita la pérdida de amoniaco.

La distribución granulométrica del combustible sólido debe ser adecuada a fin de obtener una distribución homogénea dentro del horno. Los criterios básicos para seleccionar la calidad apropiada del coque empleado en la calcinación de la caliza en el horno de cal son [108, CEFIC-ESAPA, 2005] el tamaño, la dureza, el elevado contenido de carbono y la reactividad.

El coque se almacena en un depósito al aire libre (consúltese el BREF sobre Emisiones generadas por almacenamiento).

2.2.2.3.1 *Composición habitual del coque*

En la Tabla 2.8 se indican las composiciones habituales del coque para el horno de cal.

Componentes	Coque
H ₂ O (kg/t)	40 – 70
Volátiles (kg/t)	0 – 30
Carbón fijo (kg/t)	800 – 890
Cenizas (kg/t)	60 – 110
Poder calorífico neto (GJ/t)	26,6 – 29,6

Tabla 2.8: Coque para hornos de cal (márgenes habituales de composición) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

En el ejemplo representativo de la Tabla 2.10 (véase la Sección 2.2.4.1.1 más abajo) se señala que el coque contiene cerca del 21% del total de los metales pesados que se introducen en la planta de carbonato de sodio. No obstante, el contenido de metales pesados en el coque es el más elevado, un promedio aproximado de 95 mg/kg de coque seco – véase la Sección 2.2.4.1.1 más abajo [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.2.2.4 AMONIACO

2.2.2.4.1 *Características del amoniaco*

El proceso Solvay requiere una aportación de amoniaco para compensar las pérdidas inherentes generadas durante el proceso. Por norma general la aportación se efectúa bien en forma de solución de amoniaco acuoso (del 10 al 35%) o en

forma de inyección directa de amoniaco gaseoso anhidro dentro de la salmuera purificada o bien utilizando una solución acuosa de bisulfuro de amonio. La adición de amoniaco al proceso de carbonato de sodio también se puede lograr empleando licor amoniacal procedente de las instalaciones de gas de carbón.

2.2.2.4.2 *Almacenamiento de amoniaco*

La solución de amoniaco acuoso se almacena en depósitos de acero. Se han de tomar precauciones específicas durante el mantenimiento del equipo porque las mezclas de aire y NH₃ son explosivas cuando están en contacto con una fuente de calor o una llama (16 – 26% de NH₃ en el aire).

Cuando se almacena el NH₃ licuado, se han de tomar otras medidas preventivas específicas de seguridad.

2.2.2.5 ADITIVOS VARIOS

Además de las principales materias primas, existen otras materias primas diferentes que se pueden añadir al proceso por sus diversas características físicas (por ejemplo, compuestos para ayudar a la absorción del gas, compuestos para evitar incrustaciones, inhibidores de la corrosión y sustancias para la sedimentación).

2.2.3 Principales flujos de salida

En la Tabla 2.9 se resumen los principales flujos que salen del proceso en forma sólida, líquida o gaseosa. Están estrechamente ligados a la hoja de flujos presentada en la Figura 2.2. Los detalles sobre la composición y las opciones de tratamiento de estos flujos se abordan en la Sección 2.3.

Flujo	Descripción
LO1	Agua residual de la purificación de salmuera
LI2 (LO2)	Agua residual de la destilación (después de tratamiento opcional)
LO3 y LO3bis	Agua residual del lavado /enfriamiento del gas del horno de cal
LO4	Agua del enfriamiento del gas comprimido
GO1	Gas de ventilación del horno de cal, no utilizado en la carbonación
GO2	Gas de ventilación del lavado de columnas, no reciclado en la carbonación
GO3	Aire de la filtración del bicarbonato, después del lavado
GO4	Gas residual del apagado de la cal
GO5	Vapor de agua de la densificación (secado monohidratado)
GO6	Aire del desempolvado del carbonato de sodio ligero
GO7	Aire del desempolvado del carbonato de sodio denso
SO1	Sólidos del cribado de la caliza en la fase previa al horno
SO2	Sólidos del cribado de la lechada de cal

Tabla 2.9: Principales flujos de salida del proceso de carbonato de sodio
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.4 Opciones para la optimización y mejora del proceso

Las opciones para mejorar el proceso están vinculadas fundamentalmente al incremento del rendimiento, la reducción de las materias primas y el consumo de energía, así como a la disminución del impacto medioambiental.

2.2.4.1 PUREZA DE LAS MATERIAS PRIMAS

La pureza de las materias primas influye directamente en el consumo específico del proceso y en las cantidades de residuos producidos. La caliza con un elevado contenido en CaCO₃ producirá una lechada de cal con un contenido inerte relativamente bajo y, por consiguiente, generará menos sólidos procedentes de las unidades de destilación y un menor tratamiento posterior. El contenido de CaCO₃ en la caliza varía del 84 al 99%. Esta variación provoca una proporción de 1 a 16 en el contenido de caliza no convertible.

De forma similar, una caliza desmenuzable produce muchos polvos finos que deben eliminarse antes de que se introduzca la caliza en los hornos. Cuanto más dura sea la piedra, menos finos se originarán. La cantidad de finos varía del 2,5 al 25% de la caliza introducida en el horno. Estas propiedades son inherentes a la caliza disponible en la región (elección limitada) y, por tanto, no se pueden modificar. La sal utilizada en forma de salmuera contiene más o menos impurezas dependiendo de la composición del depósito de sal. Por ello, la cantidad de impurezas precipitadas dependerá directamente de su fuente.

Por lo general, la planta de carbonato de sodio se emplaza cerca de depósitos de sal y de caliza con el fin de reducir los costes de transporte. El uso de sal o caliza proveniente de otros depósitos no es viable desde el punto de vista económico a menos que en determinadas circunstancias locales se pueda elegir un depósito cercano con un nivel de pureza de la materia prima más elevado.

2.2.2.4.1.1 *Metales pesados en las materias primas empleadas para la producción de carbonato de sodio*

Basándose en los estudios analíticos y de investigación [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], en la Tabla 2.10 se muestra una representación aproximada de la carga de metales pesados incluidos en las materias primas empleadas en las plantas de carbonato de sodio de la Europa de los 25.

La lista siguiente presenta las principales características de la distribución de metales pesados en las materias primas que se emplean en la producción de carbonato de sodio:

- de la cantidad total de metales pesados que se introducen en un planta de carbonato de sodio, aproximadamente:
 - un 73% proceden de la caliza
 - un 21% del combustible empleado para la calcinación de la caliza
 - un 6% de la salmuera
- cada materia prima tiene su propia distribución de metales pesados
- las calizas aportan la máxima cantidad de metales pesados, seguidas por el combustible para la calcinación de la caliza (donde la concentración de metales pesados es la más elevada). La salmuera sin refinar aporta un nivel de metales pesados relativamente bajo
- la carga total de los metales pesados analizados que se introducen en las plantas de carbonato de sodio de la Unión Europea representa una cantidad de aproximadamente 43 gramos por tonelada de carbonato de sodio (o ppm).

Es necesario señalar que estos datos se basan en diferentes promedios obtenidos de datos más precisos sobre concentraciones de metales pesados en la caliza, la salmuera y el coque. Aunque éstas son características de la industria comunitaria del carbonato de sodio, no representan la situación concreta de ninguna de las instalaciones.

METALES PESADOS (MP): ENTRADA EN UNA PLANTA DE CARBONATO DE SODIO										
Valores habituales ⁽³⁾										
	Unidades	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Total
Caliza										
Contenido de MP	mg/kg seco	0,49	0,31	2,93	1,50	0,02	1,71	6,58	10,08	23,63
Consumo de caliza	t/t de carbonato de sodio	1,33 ⁽⁴⁾								
Metales pesados	g/t de carbonato de sodio	0,65	0,41	3,88	1,99	0,03	2,27	8,72	13,35	31,31
	% del total									73
Combustible										
Contenido de MP	mg/kg seco	2,29	0,30	19,99	18,78	0,17	19,76	10,35	23,65	95,29
Consumo de fuel	kg/t de carbonato de sodio	94,4								
Metales pesados	g/t de carbonato de sodio	0,22	0,03	1,89	1,77	0,02	1,86	0,98	2,23	8,99
	% del total									21
Salmuera sin refinar										
Contenido de MP	mg/l	0,044	0,009	0,032	0,017	0,000	0,023	0,133	0,254	0,51
Consumo de caliza	m ³ /t de carbonato de sodio	5								
Metales pesados	g/t de carbonato de sodio	0,22	0,04	0,16	0,08	0,00	0,12	0,66	1,27	2,56
	% del total									6
METALES PESADOS (MP): ENTRADA EN UNA PLANTA DE CARBONATO DE SODIO										
(Continuación))										
	Unidades	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Total
Entrada total de MP										
	g/t de carbonato de sodio (o ppm)	1,1	0,5	5,9	3,8	0,1	4,3	10,4	16,9	42,9
	% del total									100
En los casos en que la cantidad total de metales pesados sale de la planta de carbonato de sodio en los efluentes líquidos de la recuperación de NH ₃ , la carga será:										
	Unidades	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Total
Concentración de MP ⁽¹⁾	mg/l	0,11	0,05	0,59	0,38	0,01	0,43	1,04	1,69	4,29
	mg/kg	0,10	0,04	0,54	0,35	0,00	0,39	0,94	1,53	3,90
Cargas de MP, una instalación ⁽²⁾	kg/año	544	239	2964	1921	25	2125	5182	8429	21429

(1) Para una purga de volumen específico de la recuperación de NH₃: 10 m³/t de carbonato de sodio
(2) Para una planta de carbonato de sodio de capacidad media: 500 kt carbonato de sodio/año
(3) Las cifras presentadas son el resultado de la recogida momentánea de datos y, por tanto, no deberían representar los promedios anuales de todas las instalaciones
(4) Consumo de caliza – la caliza que se introduce en el horno de cal después de cribar los finos (véase figura 2.2, SO1).

Tabla 2.10: Metales pesados en las materias primas que se introducen en las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25 [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Tal y como se puede inferir de los datos antes indicados, la cantidad de metales pesados que se introducen en la instalación y, por consiguiente, la carga de metales pesados de la destilación de descarga de aguas residuales de una instalación normal de carbonato de sodio de tamaño medio con una capacidad de 500 kt/año, es aproximadamente de 21,5 toneladas al año, mientras que la carga total de metales pesados vertidos desde las instalaciones comunitarias de carbonato de sodio (14 instalaciones se encuentran dentro de la Europa de los 25 – véase la Figura 2.1 más arriba) es de aproximadamente 330 toneladas al año.

2.2.4.2 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS

El consumo de caliza, sal y coque se puede reducir con un conocimiento profundo del proceso y del diseño del equipo. Además, el uso de tecnología de control avanzado de procesos garantizará un enfoque más cercano al equilibrio teórico de las reacciones químicas y, por consiguiente, minimizará el exceso de reactivos – véase la Sección 2.3.1 más abajo.

2.2.4.3 ENERGÍA

Existen varias opciones para reducir el consumo de energía en la medida en que la tecnología y la economía lo permitan. Éstas se aplicarían fundamentalmente en las etapas anteriores de diseño con el fin de incorporar la generación combinada de calor y potencia, el uso eficiente de la energía y los sistemas adecuados de intercambio de calor para la recuperación energética. Dentro de la misma instalación se garantiza la reducción de las pérdidas energéticas favoreciendo la transferencia de energía entre los flujos del proceso a distintos niveles térmicos mediante la instalación de intercambiadores de calor y de depósitos de vaporización instantánea para fluidos calientes. Para reducir el consumo energético es importante tener un buen conocimiento del proceso y hacer uso de la tecnología de control avanzado.

2.3 Consumo actual y niveles de emisión

En la Tabla 2.11 se presentan los intervalos representativos de los niveles de entrada y salida más importantes del proceso Solvay de carbonato de sodio. Estos también se describen de forma más exhaustiva en las secciones 2.3.1 a 2.3.11. En la Sección 2.3.4 se facilita la información relativa a los posibles subproductos más importantes del proceso de carbonato de sodio.

ENTRADA⁽⁵⁾	
Materia prima principal	kg/t de carbonato de sodio
Caliza	1050 – 1600 (horno de cal de entrada) 1090 – 1820 (instalación de entrada)
Salmuera sin refinar	NaCl (1530 – 1800) + agua (4500 – 5200)
NH ₃ de reposición	0,8 – 2,1 ⁽⁸⁾
Agua	m³/t de carbonato de sodio (denso)
Proceso ⁽¹⁾	2,5 – 3,6
Enfriamiento	50 – 100
Energía	GJ/t de carbonato de sodio (denso)
Combustibles (horno de cal)	2,2 – 2,8
Combustibles (carbonato de sodio) ⁽²⁾ , incluida electricidad	7,5 – 10,8, 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t de carbonato de sodio)
SALIDA⁽⁵⁾	
Emisiones gaseosas	kg/t de carbonato de sodio
CO ₂	200 – 400
CO	4 – 20
NH ₃ ⁽⁶⁾	<1,5 ⁽⁸⁾
Polvo ⁽⁷⁾	<0,2
Emisiones líquidas (destilación de salida)⁽³⁾	kg/t de carbonato de sodio
Cl ⁻	850 – 1100
Ca ²⁺	340 – 400
Na ⁺	160 – 220
SO ₄ ²⁻	1 – 11
NH ₄ ⁺	0,3 – 2 ⁽⁸⁾
Sólidos en suspensión	90 – 700
Emisiones sólidas⁽⁴⁾	kg/t de carbonato de sodio
Finos de caliza	30 – 300
Arenisca no reciclada en el apagador	10 – 120

(1) Véase la Sección 2.3.2.2 (3) véase la Sección 2.3.4.1 (4) véase la Sección 2.3.5 (6) véase la Sección 2.3.3.5.
(7) Véase la Sección 2.3.3.1.
(2) Incluye la energía eléctrica y los combustibles primarios (gas, carbón, fueloil) para las distintas necesidades del proceso (energía mecánica y térmica) sin combustibles para hornos de cal. La energía requerida para la densificación al objeto de convertir el carbonato de sodio ligero en carbonato de sodio denso supone aproximadamente 0,9 GJ/t de carbonato de sodio [39, S. Leszczynski et al, 1978]
(8) El valor superior indicativo de la entrada de reposición de NH₃ puede ser inferior a la suma de las salidas límite superiores de emisiones gaseosas y líquidas de NH₃ dado que los valores de emisiones extremos normalmente no son sumatorios
(5) Las cifras en esta tabla son intervalos significativos de promedios anuales basados en diversas mediciones o técnicas de estimación

Tabla 2.11: Principales niveles de entrada y salida del proceso de carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Los datos en la Tabla 2.11 se han extraído de las instalaciones que operan tanto con una serie de técnicas integradas en el proceso como con técnicas de final del proceso para reducir las emisiones. La información con respecto a estas técnicas y su efecto para minimizar las emisiones se presenta en la Sección 2.4. Las emisiones líquidas hacen referencia a la salida de la etapa de destilación antes de que se produzca un tratamiento posterior. En la Sección 2.3.10 se describen los distintos planes de tratamiento, importantes para ubicaciones específicas.

Cabe señalar que el consumo y los niveles de emisión relevantes para la extracción y el transporte de salmuera y caliza así como la producción de energía y los sistemas de enfriamiento no están incluidos en la Tabla 2.11 y se encuentran fuera del ámbito de aplicación del presente documento (consúltense los BREF sobre Industrias de fabricación de cal y cemento, Gestión de residuos mineros en actividades mineras, Grandes instalaciones de combustión y Sistemas de refrigeración industrial).

2.2.5 Materias primas

En la Sección 2.2.2. se contemplan las aportaciones más importantes al proceso y la calidad de las materias primas. Por otro lado, en la Tabla 2.11 se muestra el uso específico de las materias primas.

Con el fin de poder evaluar mejor la escala de consumo de las materias primas y el volumen de efluentes líquidos vertidos por la producción de carbonato de sodio, en la Tabla 2.12 figuran siguientes cifras representativas relativas a una planta de carbonato de sodio con un tamaño medio de 500 kt/año:

Descripción	Unidad	Producción, consumo, y factores de descarga de efluentes (*)	Producción anual, consumo y descarga de efluentes	Producción diaria, consumo y descarga de efluentes
Capacidad representativa de la instalación (instalación de tamaño medio)	t	1,00	500000 t/año	1400 t/día
Uso de caliza (en la entrada de la instalación) (**)	t/t de carbonato de sodio	1,40	700000 t/año	2000 t/día
Uso de sal (NaCl en salmuera sin refinar)	t/t de carbonato de sodio	1,66	830000 t/año	2300 t/día
Volumen de efluentes líquidos (aproximado, promedio)	m ³ /t de carbonato de sodio	10	5000000 m ³ /año	14000 m ³ /día
Sólidos en suspensión (sólidos inertes/sin reacción)	kg/m ³ de efluentes	24	120000 t/año	340 t/día

(*) Los factores presentados son ilustrativos y no deberían considerarse representativos para los datos medios anuales de todas instalaciones.

(**) Uso ilustrativo de la caliza antes de cribar la caliza, finos incluidos – véase la Figura 2.2, flujo SO1.

Tabla 2.12: Consumo de materias primas y descarga de efluentes para una instalación de 500 kt/año de carbonato de sodio
[108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Tal y como se puede comprobar en la Tabla 2.12, las plantas de carbonato de sodio necesitan grandes cantidades de materias primas básicas y esta escala de producción puede provocar emisiones totales aparentemente significativas, incluso procedentes de una única instalación, si simplemente se tienen en cuenta los kilogramos al año [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. Estos elevados volúmenes de materias primas empleadas y las cargas de emisiones son habituales en la industria química de gran volumen.

2.3.2 Servicios generales

2.3.2.1 VAPOR

El vapor es una importante fuente de energía en la producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay, tanto por su capacidad mecánica (para impulsar maquinaria como turbogeneradores, compresores de gas, máquinas de vacío, etc.) como por ser portador de energía térmica para la descomposición, destilación y secado.

Por tanto, para satisfacer los requisitos del proceso y maximizar la eficiencia energética del mismo se requiere un rango de presiones de vapor y de temperaturas. El vapor se genera habitualmente a sobrepresión (SP: 100 – 150 bar) o a presión elevada a 60 – 80 bares. La energía mecánica se elimina del vapor reduciendo su presión a 10 – 40 bares (IP: vapor de presión intermedia), y posteriormente a vapor de baja presión (LP <5 bar). El vapor de presión intermedia se utiliza normalmente para la descomposición térmica y los procesos de secado asociados a la transformación de bicarbonato de sodio en carbonato de sodio ligero así como para la descomposición de carbonato de sodio monohidratado y el secado para producir carbonato sódico denso. El vapor de baja presión se emplea principalmente en la destilación de amoníaco.

El consumo de vapor se sitúa en el margen de:

- 1300 a 2400 kg/t de carbonato de sodio para la recuperación de amoniaco (dependiendo del proceso aplicado);
- 1100 a 1300 kg/t de carbonato de sodio para la descomposición de bicarbonato de sodio;
- 350 a 450 kg/t de carbonato de sodio para el secado de monohidrato (para obtener un carbonato de sodio denso).

2.3.2.2 AGUA DE PROCESO

El principal consumidor de agua (aparte de la salmuera) es fundamentalmente el apagador, donde la cal procedente de los hornos de cal reacciona con agua para producir lechada de cal. La cantidad de agua de proceso se sitúa entre 1,9 y 2,4 m³/t de carbonato de sodio. Las exigencias de calidad para esta agua no son elevadas. Se extrae normalmente de la salida del sistema de agua de refrigeración (agua caliente).

Se necesita otro tipo de agua de mayor pureza (es decir, sin sales de Mg y Ca), en el intervalo de 0,6 a 1,2 m³/t de carbonato de sodio, para distintas aplicaciones como agua de lavado para lavar la torta de bicarbonato de sodio en la salida del filtro. Los requisitos referentes al agua de proceso señalados más arriba excluyen el agua que se introduce en el proceso en forma de salmuera, habitualmente 4500 – 5200 kg/t de carbonato de sodio, así como el condensado de vapor de la torre de destilación (aprox. 650 kg/t de carbonato de sodio).

2.3.2.3 AGUAS DE REFRIGERACIÓN

Algunas unidades del proceso de carbonato de sodio tienen un funcionamiento exotérmico. El agente refrigerante suele ser agua de refrigeración dentro de un circuito abierto o cerrado. El circuito cerrado necesita una torre de refrigeración con un tratamiento especial del agua. El circuito abierto es el sistema de paso único que emplea, por ejemplo, agua fluvial. En este último caso, el flujo de agua de refrigeración necesario para:

- tratamiento de gas del horno de cal
- torres de carbonación
- compresión de CO₂
- destilación
- absorción
- calcinaciones

asciende a un total de 50 a 100 m³/t de carbonato de sodio respectivamente dependiendo de la temperatura del agua de refrigeración. El consumo del agua de refrigeración se minimiza controlando los distintos intercambiadores de calor de flujo transversal.

2.3.2.4 ELECTRICIDAD

Los compresores de gas de CO₂ se pueden accionar mediante motores eléctricos o turbinas de vapor, con un consumo de electricidad dentro del intervalo de 50 y

130 kWh/t de carbonato de sodio. El consumo de energía necesaria para la compresión de gas de CO₂ está directamente asociado a la concentración de gas.

2.3.3 Emisiones a la atmósfera

2.3.3.1 POLVO PARTICULADO

El polvo procedente de la producción de carbonato de sodio se emite en cantidades limitadas y se produce en las siguientes etapas:

- durante la manipulación de materias primas minerales (coque, caliza) como fuentes difusas;
- durante la calcinación de caliza en hornos, pero en cantidades limitadas o únicamente durante el funcionamiento anormal, dado que el gas del horno se recoge antes de la etapa de refrigeración y lavado y se emplea posteriormente en la etapa de carbonación, mientras que el gas de horno excedente (que opcionalmente puede pasar a la etapa de lavado del gas) se expulsa a la atmósfera o bien se usa parcialmente en la producción de bicarbonato de sodio;
- durante la manipulación del carbonato de sodio y densificación de carbonato de sodio ligero (hidratación y deshidratación) para producir carbonato de sodio denso;
- durante la manipulación de estos productos.

Es muy habitual utilizar filtros de mangas o lavadores de gases por vía húmeda, que reducen significativamente los niveles de polvo emitidos a la atmósfera.

El polvo emitido es de cerca de 0,10 a 0,15 kg de polvo/t de carbonato de sodio y, para una instalación con una capacidad anual de 500 kt, representa una cantidad típica de 50 – 75 t/año.

La composición del polvo tiene relación con el material manipulado, es decir:

- C del coque
- CaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂ de la caliza (y arena y arcillas presentes en la caliza)
- CaO de la cal calcinada
- Na₂CO₃ y NaHCO₃ de la producción y el transporte de carbonato de sodio y del bicarbonato de sodio.

Debido al elevado volumen de flujos de gas que necesitan tratamiento a menudo es necesario un equipo específico con piezas bastante grandes. Se emplean una serie de técnicas de reducción dependiendo de las características de los flujos que se han de tratar – consultese el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Para los flujos de gas secos, como los que se hallan durante la manipulación del producto (transporte) y en el área de almacenamiento de una planta de carbonato de sodio, las técnicas de reducción de polvo alcanzan, por lo general, cifras por debajo de 50 mg/Nm³, y con un equipo moderno (p. ej. filtros de mangas) por debajo de 20 mg/Nm³, de conformidad con las normativas nacionales en materia medioambiental en algunos estados miembros de la Unión Europea (p. ej. TA Luft 2002).

En el caso de flujos húmedos, las técnicas de reducción de polvo alcanzan normalmente unas cifras inferiores a 200 mg/Nm³, incluso con un equipo moderno (p. ej. lavador de gases por vía húmeda) se pueden alcanzar cifras por debajo de 50 mg/Nm³.

Una instalación alemana ubicada en Rheinberg presenta unas emisiones específicas de 0,014 kg de polvo por tonelada de carbonato de sodio procedentes de todas las fuentes, mientras que el intervalo de emisiones de polvo de distintas fuentes oscila entre 1,2 – 25 mg/Nm³ [45, UBA - Alemania, 2001].

La instalación holandesa en Delfzijl alcanza valores de <10 mg/Nm³ para polvo de carbonato de sodio y caliza, y de <5 mg/Nm³ en el caso de polvo de CaO. Únicamente dos fuentes, lavadores de gases para supresión de polvo de sosa ligera y densa, cumplen un valor límite más elevado de <25 mg/Nm³ [85, EIPPCB, 2004-2005].

Para minimizar las emisiones de polvo, se deberían tratar las materias primas y los productos de forma óptima, p. ej. encapsulando las instalaciones de almacenamiento y transporte, equipando los orificios con filtros de mangas, etc.

2.3.3.2 Dióxido y monóxido de carbono

Durante la calcinación de CaCO₃ a CaO en los hornos de cal, se forma CO y CO₂ debido a la combustión de coque y a la descomposición de la caliza. El proceso Solvay requiere un excedente de CO₂ por encima de lo exigido estequiométricamente. Parte del excedente sirve para compensar la absorción no ideal de CO₂ en las torres de carbonación.

Las torres de carbonación también tienen una salida para la emisión de gases que no han reaccionado en el proceso. Este gas se limpia con salmuera en un lavador para recuperar el NH₃ y posiblemente el H₂S, si lo hubiera, y para reciclar estos componentes de nuevo en el proceso, al tiempo que el CO₂, CO y otros gases inertes se liberan a la atmósfera (flujo GO2 en la Figura 2.2).

Cualquier otro excedente de CO₂ se puede emplear de forma ventajosa en la producción de bicarbonato de sodio. El exceso de CO₂ se libera a la atmósfera (GO1) como gas de horno.

La cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera, desde un proceso de carbonato de sodio independiente, se sitúa dentro del intervalo de 200 a 300 kg de CO₂/tonelada de carbonato de sodio. La dispersión de pérdidas a la atmósfera depende de la configuración concreta de la instalación.

El gas CO es prácticamente inerte durante el proceso. Todo el CO producido debe liberarse a la atmósfera bien en los hornos o a través de la torre de carbonación en la salida de los lavadores de gas. La generación de CO se sitúa dentro del intervalo de 4 a 20 kg de CO/tonelada de carbonato de sodio, dependiendo de la transformación de CO en CO₂ durante la etapa de calcinación de la caliza.

Cuando se libera a la atmósfera, el CO se transforma en CO₂ mediante procesos naturales. Además, cuando la dispersión de CO y CO₂ es adecuada y la chimenea cumple con las normas habituales de dispersión, no se estima ni existe prueba de impacto local en el medio ambiente o en la salud.

2.3.3.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los NOx se generan dentro del horno mediante la oxidación del nitrógeno contenido en el aire y que se emplea en el proceso de combustión. Dado que la temperatura dentro del horno es moderada (hasta 1100 °C), la formación de los NOx es bastante limitada.

En la planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania, se constató un valor de emisión específico de 0,193 kg NO₂/t de carbonato de sodio [45, UBA - Alemania, 2001].

Las mediciones en algunas instalaciones indican una concentración, después de lavar el gas, inferior a 500 mg de NOx/Nm³ del gas de salida. En la planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania, se observaron concentraciones dentro del rango de 240 – 290 mg de NO₂/m³ en la salida del área de lavado del gas, e inferiores a 300 mg de NO₂/m³ de gas de salida procedente del horno de cal [45, UBA - Alemania, 2001].

La planta de carbonato de sodio de Delfzijl, Países Bajos, alcanza valores límites en emisiones de NOx de <200 mg/Nm³.

2.3.3.4 ÓXIDOS DE AZUFRE

Los SOx se producen por la oxidación de compuestos que contienen azufre en la caliza y el coque. La formación de SOx es limitada debido al bajo contenido de azufre en los combustibles empleados para la calcinación de caliza y debido a ciertas reacciones de autopurificación en los hornos de cal (véase la Sección 2.3.8.1). Además, los SOx se absorben en el gas de horno enviado al proceso.

En la planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania, se observó un valor de emisión específico de 0,0003 kg de SO₂/tonelada de carbonato de sodio y una concentración de 2,5 mg de SO₂/m³ de gas de salida [45, UBA - Alemania, 2001].

No obstante, debería señalarse que estos valores de emisiones no se pueden alcanzar habitualmente en ninguna instalación ya que esto depende de las materias primas y del equipo utilizados, de la ubicación del muestreo y de otros factores [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.3.3.5 AMONIACO

Las principales emisiones a la atmósfera que contienen amoniaco se originan por la precipitación de bicarbonato y en las etapas de filtración del proceso:

- por la precipitación de bicarbonato en torres de carbonación después de la limpieza en la torre lavadora;
- por la filtración de bicarbonato, después de la limpieza en lavadores de filtro;
- además, hay una serie de pérdidas difusas de amoniaco que provienen de los filtros, de los transportadores de bicarbonato y de la manipulación y tratamiento del efluente de destilación.

Las emisiones fluctúan y se debe a:

- el rendimiento de las columnas de extracción por arrastre de vapor y del control de los parámetros de funcionamiento (altura, inyección del vapor, control de temperatura, supervisión de las concentraciones de salida);
- perturbaciones en la alimentación del licor madre (caudal, composición).

Como consecuencia de las fluctuaciones indicadas arriba, puede ser muy amplia la expansión de las cargas gaseosas emitidas que se han constatado. La carga total gaseosa emitida se sitúa habitualmente dentro del intervalo de 0,6 a 1,5 kg de NH₃/t de carbonato de sodio procedente de la unidad de producción; esto supone una emisión al medio ambiente de 300 a 750 t/año para una unidad de carbonato de sodio de 500 kt/año.

En 1996 en una planta en Alemania se observaron bajas emisiones del orden de 0,06 kg de NH₃/t de carbonato de sodio para las emisiones de una fuente individual [45, UBA - Alemania, 2001].

La concentración típica ronda los 30 – 40 mg/Nm³, pero también se pueden encontrar valores mucho más elevados (>100 mg/Nm³) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

En lo que atañe a las emisiones únicamente de una fuente puntual, se observó que una instalación presentaba cinco mediciones de entre 19 y 40 mg/Nm³ en 1996 [45, UBA - Alemania, 2001], cumpliendo en gran medida el valor límite de emisión de 50 mg/Nm³ fijado en la TA Luft 2002 (normativa alemana sobre la regulación de emisiones a la atmósfera) para emisiones de amoniaco desde las plantas de carbonato de sodio ya existentes en Alemania, (el valor límite de emisión de amoniaco en la normativa alemana TA Luft es de 30 mg/Nm³) [85, EIPPCB, 2004-2005].

La amplia variedad de concentraciones de amoniaco se debe a una serie de variaciones internacionales en los requisitos legales y en la disponibilidad del equipo. Habida cuenta del elevado volumen de producción (550 kg NH₃/t de carbonato de sodio), la tasa de pérdida de amoniaco durante el proceso es, por tanto, muy baja (por lo general inferior al 0,5%).

2.3.3.6 SULFURO DE HIDRÓGENO

En algunas instalaciones se puede añadir H₂S en forma de hidrógeno sulfuro de sodio como inhibidor de la corrosión. Las fuentes de emisiones proceden de las torres lavadoras de gases y el H₂S se controla habitualmente en los niveles de emisión máximos de 5 a 15 mg/Nm³ del gas de salida.

2.3.4 Emisiones al agua

Las principales fuentes de efluente líquido provenientes del proceso de carbonato de sodio son habitualmente:

- el agua residual procedente de la destilación (después del tratamiento);
- el agua residual procedente de la purificación de salmuera.

Las aguas de refrigeración de los lavadores de gas del horno de cal, el enfriamiento en el circuito de comprensión de CO₂, el enfriamiento de las torres de absorción y destilación y la calcinación (circuitos de paso único o cerrados) pueden ser portadores de trazas de contaminantes. A pesar de que su volumen puede ser muy grande, el impacto medioambiental suele ser mínimo. Una parte de

esta agua se puede reintroducir como agua de proceso, permitiendo la recuperación de su energía térmica.

2.3.4.1 AGUA RESIDUAL DE LA DESTILACIÓN

En la Tabla 2.13 figuran los caudales y las concentraciones de los principales componentes presentes en la destilación de salida líquida (flujo LI2 en la Figura 2.2). Estos intervalos indicativos representan el efluente del destilador antes de que se proceda a cualquier forma de tratamiento y no se deberían considerar necesariamente como niveles o concentraciones emitidas al medio ambiente.

La distribución granulométrica de los sólidos en suspensión suele mantenerse, por lo general, en un promedio entre 5 y 10 µm, siendo el 85% de las partículas inferiores a 50 µm y el 100% inferiores a 1,25 mm. Las variaciones importantes en cuanto a la cantidad y a la composición de sólidos en suspensión dependen de la composición y del tipo de caliza disponible.

También se observan bajas cantidades de sulfato de calcio (CaSO_4), hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y elementos en trazas. Los metales pesados que se originan de forma natural de las materias primas están relacionados con la composición de caliza, coque y sal, dado que el proceso en sí mismo no incluye metales pesados. Teniendo en cuenta la naturaleza alcalina de las emisiones de agua residual, los metales son principalmente insolubles y forman parte de los sólidos en suspensión. De acuerdo con su composición, los sólidos en suspensión se clasifican como no peligrosos.

Mientras que los materiales sólidos procedentes de la purificación de salmuera (Sección 2.3.4.2) se componen principalmente de productos de precipitación, los sólidos en suspensión en el efluente líquido de la unidad de destilación se originan fundamentalmente por las impurezas en las materias primas utilizadas (principalmente caliza y coque). Los sólidos en suspensión son extremadamente finos y, por lo general, se sedimentan muy lentamente [45, UBA - Alemania, 2001].

Cabe señalar [85, EIPPCB, 2004-2005] que una vez que los metales pesados se vierten al agua, se pueden volver a movilizar en el curso de agua (río o mar).

Componente	Cantidad ⁽⁴⁾ (kg/t de carbonato de sodio)	Concentración ⁽⁴⁾ (kg/m ³ de líquido post-destilación)
Líquido transparente	9300 – 11800 8,5 – 10,7 (m ³ /t de carbonato de sodio)	
Cl ⁻	850 – 1100	99 – 115
OH ⁻	9 – 30	1 – 2,7
SO ₄ ²⁻	1 – 11	0,1 – 1,2
Ca ²⁺	340 – 400	39 – 45
Na ⁺	160 – 220	18 – 25
NH ₄ ⁺	0,3 – 2,0	0,03 – 0,24
Sólidos en suspensión	90 – 700	11 – 70
“alcalinidad expresada en CaO” ⁽²⁾	7 – <u>20</u> – 80 ⁽¹⁾	0,7 – 9,0
CaCO ₃	30 – <u>70</u> – 110	3,8 – 11
SO ₄ expresado en CaSO ₄	15 – <u>35</u> – 90	1,7 – 7,1
Resto (arcillas, arenas...)	Por diferencia	Por diferencia
Metales pesados ^(5, 6)		

(1) Los valores subrayados son los promedios habituales
(2) Determinados como Ca total menos Ca en CaSO₄, CaCO₃ y CaCl₂
(3) Las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones o técnicas de estimación
(4) Las habituales cargas y concentraciones anuales de metales pesados en el agua residual de una planta de carbonato de sodio se han presentado en la Tabla 2.10
(5) Para datos sobre la carga y la concentración de metales pesados relativa a dos plantas de carbonato de sodio de la Unión Europea (Ebensee, Austria y Rheinberg, Alemania) véanse Tabla 2.14 y Tabla 2.15 más abajo

Tabla 2.13: Agua residual de la destilación
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.4.1.1 *Sólidos en suspensión y metales pesados vertidos junto con aguas residuales*

Tal y como se menciona en las secciones 2.1.1, 2.3 y 2.3.4.1 una cuestión importante es la composición y la carga de las aguas residuales de la unidad de destilación vertidas al medio acuático, ya sea directamente por dispersión al mar abierto o a un estuario de un río, o ya sea vertida a través de balsas de decantación a un río o a un lago, o ya sea vertida directamente a un curso de agua local (sin balsas de decantación) (véanse también las Secciones 2.2.2, 2.2.4.1.2.3, 2.3.4.1.2, 2.3.9.2, 2.3.10, 2.4.6 y 2.4.7).

Una de las mayores preocupaciones es, en concreto, la carga de sólidos en suspensión vertidos junto con aguas residuales (promedio anual de 90 – 700 kg/t de carbonato de sodio – véanse la Tabla 2.11 y la Tabla 2.13), con un valor medio estimado en 240 kg/t de carbonato de sodio – véase la Tabla 2.11. La presencia de sólidos en el agua residual de destilación es un hecho difícil de solucionar asociado con el proceso [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

El impacto medioambiental depende de la pureza de las materias primas seleccionadas para la producción de carbonato de sodio (véanse las Secciones 2.2.2. y 2.2.4.1.1) y de la capacidad de absorción del medio acuático a donde se vierten los efluentes líquidos desde la unidad de destilación. Esto resulta importante especialmente en aquellas ubicaciones donde no hay separación de sólidos y líquidos.

Una de las principales cuestiones, asociada a los sólidos en suspensión, es el vertido al medio ambiente de metales pesados por la producción de carbonato de sodio. Los metales pesados no se introducen o se emplean deliberadamente en el proceso de carbonato de sodio; se producen de forma natural en las principales materias primas (caliza, coque y salmuera); no quedan retenidos en el carbonato de sodio sino que pasan por el proceso para finalmente verterse, sobre todo junto con sólidos en suspensión, en las aguas residuales procedentes de la destilación – véanse la Sección 2.2.4.1.1 más arriba y la Sección 2.4.7 y la Figura 2.4 más abajo [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

En la Tabla 2.10 se han indicado las habituales cargas y concentraciones anuales de metales pesados en el agua residual de una planta de carbonato de sodio. Esta tabla ilustra el balance entrada-salida de metales pesados para una planta de carbonato de sodio de tamaño medio de 500 kt/año. Consultense también los datos sobre metales pesados incluidos en la Tabla 2.14 (caso austriaco) y Tabla 2.15 (caso alemán) que se presentan más abajo.

Los estudios sobre el impacto medioambiental no han demostrado cuáles son los efectos directos de los niveles de metales pesados emitidos [108, CEFIC-ESAPA,

2005]. No obstante, se ha observado que, en los últimos años, una instalación de mayor capacidad en Alemania, vertió al agua cerca de una tonelada de arsénico y ocho toneladas de plomo por año [85, EIPPCB, 2004-2005].

Otra instalación en Austria, con una capacidad inferior, que utiliza caliza con un contenido de CaCO_3 de 98 - 99%, vertió en 2003: 151 kg de As, 95 kg de Cd, 1258 kg de Cr, 663 kg de Cu, 20 kg de Hg, 1427 kg de Pb, 598 kg de Ni y casi 18 toneladas de Zn [85, EIPPCB, 2004-2005].

La selección de un depósito de caliza de alta calidad, con un contenido elevado de CaCO_3 y un contenido bajo de metales pesados, es una de las formas posibles de disminuir los vertidos al agua de sólidos en suspensión y metales pesados (véase la Sección 2.4.7.1).

Se ha constatado que, de este modo, se pueden reducir en más de 10 toneladas al año los vertidos de metales pesados al agua desde una planta de carbonato de sodio con una capacidad aproximada de 600 kt/año, además, se esperan obtener al mismo tiempo otros beneficios dado que los vertidos combinados de aluminio, hierro, manganeso, bario y fósforo se puede reducir en más de 600 toneladas al año [85, EIPPCB, 2004-2005].

La planta de balsas de decantación, para lograr una sedimentación altamente eficiente de la materia sedimentable, es otra forma de reducir el impacto de los vertidos de aguas residuales en el medio ambiente (véase la Sección 2.4.7.4.). Se observó [45, UBA - Alemania, 2001] que las balsas de decantación en Alemania se caracterizan por una eficiencia de sedimentación de más del 99,5% (entrada de materia sedimentable de aproximadamente 400 – 500 kg/t de carbonato de sodio y salida máxima de hasta 2 kg/t de carbonato de sodio).

2.3.4.1.2 *Vertidos de agua residual de las instalaciones de muestra*

Los casos austriaco y alemán – que se presentan a continuación basándose únicamente en los datos parciales y en la información disponible – muestran en cierta medida los niveles de emisión de las plantas de carbonato de sodio. Estos casos son típicos de las plantas de carbonato de sodio que no cuentan con balsas de decantación y que vierten los efluentes líquidos directamente al curso de agua con una capacidad de absorción limitada (consúltese la Sección 2.3.4.1 más arriba).

Caso austriaco

La planta de carbonato de sodio de Ebensee, Austria – con una capacidad de 160 kt/año, la más pequeña dentro de la Unión Europea – está situada en el interior,

cerca de un lago, en una zona montañosa dentro de un pequeño valle en el que no hay espacio para colocar balsas de decantación y, por tanto, las aguas residuales de la planta de carbonato de sodio se vierten directamente a las profundidades del lago.

A pesar de la existencia de técnicas para la eliminación de los sólidos gruesos como mínimo (véase la Sección 2.4.7.3 más abajo), la limitada viabilidad económica de estos proyectos potenciales y, por otro lado, la futura vida útil de la planta impiden que la empresa implante estas mejoras. De hecho, la instalación se cerró en 2005 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Núme-ro	Parámetro	Valores límite de emisiones (por tonelada de carbonato de sodio)	Contenido de metales pesados (por tonelada de carbonato de sodio)	Contenido de metales pesados (por m ³ de agua residual)
A.2	Parámetro inorgá-nico			
5.	Plomo como Pb	12 g/t	1,14 – 7,25 g/t	0,11 – 0,70 g/m ³
6.	Cadmio como Cd	0,8 g/t	0,1 – 0,81 g/t	0,01 – 0,08 g/m ³
7.	Cromo-total como Cr	12 g/t	1,05 – 8,04 g/t	0,10 – 0,77 g/m ³
8.	Cromo-VI como Cr	6 g/t		
9.	Cobre como Cu	10 g/t	1,76 – 8,91 g/t	0,17 – 0,86 g/m ³
10,	Níquel como Ni	10 g/t	1,39 – 9,80 g/t	0,13 – 0,94 g/m ³
11.	Mercurio como Hg	0,1 g/t	0,002 – 0,07 g/t	0,0002 – 0,01 g/m ³
12.	Amoniaco como N	0,8 kg/t		
13.	Cloruro como Cl	1100 kg/t		
14.	Fósforo total como P	0,2 kg/t		

1. En la Sección A1 – Parámetros generales – el valor límite de emisiones para sólidos en suspensión se fija en 270 kg/t de carbonato de sodio.
 2. En la Sección A2 – Parámetros inorgánicos – no se establecen los valores límite en emisiones para arsénico y cinc. No obstante, el contenido en arsénico y cinc en aguas residuales es el siguiente:
 As 1,12 – 4,01 g/tonelada de carbonato de sodio (0,11 – 0,39 g/m³ de aguas residuales);
 Zn 7,71 – 29,09 g/tonelada de carbonato de sodio (0,74 – 2,80 g/m³ de aguas residuales).
 3. Por el contrario, en la orden del Ministerio austriaco sobre el vertido general de aguas residuales se establecen los siguientes límites en emisiones para As y Zn: As – 0,1 g/m³ y Zn – 2,0 g/m³ [85, EIPPCB, 2004-2005].
 4. Los datos citados en esta tabla son típicos de los vertidos de aguas residuales de la producción de carbonato de sodio en Austria y los valores límite en emisiones de la orden del Ministerio austriaco sobre la producción de carbonato de sodio.

**Tabla 2.14: Limitaciones de vertidos de aguas residuales originados por la pro-
ducción de carbonato de sodio en Austria**
[85, EIPPCB, 2004-2005]

Del Anexo A de la orden del Ministerio austriaco (Sección A2 relativa a los parámetros inorgánicos) se deduce que los valores límites en emisiones indicados en la Tabla 2.14 hacen referencia a una tonelada de producción de la planta de carbonato de sodio austriaca, y que son los requisitos mínimos para el vertido al agua. Se han de cumplir estos valores límites en emisiones así como otros requisitos específicos importantes en materia de autoanálisis y control externo [85, EIPPCB, 2004-2005].

Si se comparan con los valores límites en emisiones, los datos sobre el contenido de metales pesados indicados en la Tabla 2.14 son valores mínimos y máximos reales expresados tanto en g/tonelada de carbonato de sodio producido como en g/m³ de aguas residuales en la salida de la planta de carbonato de sodio.

Caso alemán

La planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania, situada en el interior, con una capacidad de 600 kt/año, es la única instalación en Alemania que no dispone de balsas de decantación y, por consiguiente, las aguas residuales de la planta de carbonato de sodio con un caudal aproximado de 2300 m³/s se vierten directamente al río Rin, uno de los de mayor curso de agua de Europa (véanse la Sección 2.3.4.1 más arriba y la Sección 2.4.7.3. más abajo).

Si se la compara con otras dos plantas de carbonato de sodio en Alemania (Bernburg y Stassfurt), que utilizan calizas con un contenido inferior de CaCO₃ de aproximadamente un 85%, la planta de carbonato de sodio en Rheinberg emplea un contenido de CaCO₃ muy superior, en torno al 95% [45, UBA - Alemania, 2001].

Sin embargo, a diferencia de las plantas de carbonato de sodio en Bernburg y Stassfurt, que poseen balsas de decantación para retener la materia sedimentable con una eficiencia superior al 99,5%, la planta de carbonato de sodio de Rheinberg vierte aguas residuales directamente al Rin, pero después de un tratamiento cuyo propósito es eliminar parte de las porciones gruesas de los sólidos con el fin de cumplir el valor oficial permitido. Debido a la carga de sólidos en suspensión y de ciertos metales pesados, la empresa está estudiando actualmente la viabilidad para utilizar otro depósito de caliza de mejor calidad [85, EIPPCB, 2004-2005].

Aunque el coste derivado del transporte de la caliza desde una fuente más lejana sería más elevado, el cambio del depósito de caliza, incluso sin construir balsas de decantación, puede resultar muy beneficioso para el medio acuático (véase la Sección 2.4.7.1), siempre y cuando el depósito de caliza seleccionado tenga una calidad muy elevada con un contenido inferior de metales pesados [85, EIPPCB, 2004-2005].

Concentración y carga de aguas residuales, planta de carbonato de sodio de Rheinberg, valores de medición en 1999				
	Valores de control		Valores en 1999 (mínimos y máximos)	
	Volumen medio de aguas residuales: aprox. 8,7 m ³ /tonelada de carbonato de sodio			
	Concentración (mg/l)	Carga (g/t de carbonato de sodio)	Concentración (mg/l)	Carga (g/t de carbonato de sodio)
pH			9,5 – 11,3	
DQO	70	700	<15 – 70	120 – 510
N-NH ₄	(70)	900	4,3 – 73	40 – 600
N-NO ₂			0,11 – 0,62	
P	10		5,8 – 8,5	
Ca			37 – 51,4 (g/l)	
Cd	0,03	0,3	<0,011 – 0,034	0 – 0,31
Cl		1,2x10 ⁶	86 – 115 (g/l)	(0,7 – 1)x10 ⁶
Cr	0,5	5	0,09 – 0,18	0,8 – 1,8
Cu	0,6	6	0,11 – 0,32	0,9 – 2,4
Hg	2x10 ⁻³	0,02	(<0,2 – 0,72)x10 ⁻³	0,002 – 0,005
Ni	0,5	5	0,07 – 0,22	0,6 – 1,8
Pb	1,5	15	0,34 – 1,13	2,9 – 9,6
G _D			um 32	
G _F	8*		<32 – 48	
G _L			4 – 8	
residuos		130	6 – 14 (g/l)	54 – 126 (kg/t)

G_D – la toxicidad en dafnia; G_F – la toxicidad en pescado; G_L – la toxicidad en bacterias luminescentes son términos alemanes equivalentes a los factores de dilución LID_{D,F,L} de genotoxicidad de la Unión Europea de ensayos biológicos, normalmente dilución, mientras que el 50% de los organismos muestran inmovilización o muertes.

* G_F – el valor de toxicidad en pescado de 8 mg/l se ha corregido del valor original de 32 mg/l debido a un efecto adicional de toxicidad en pescado causado por la salinidad del agua residual.

Tabla 2.15: Características de las aguas residuales de la planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania
[45, UBA - Alemania, 2001]

En la Tabla 2.15 se presenta la información disponible en 1999 sobre la composición y la carga de aguas residuales de la planta de carbonato de sodio en Rheinberg [45, UBA - Alemania, 2001]. Aunque el principal flujo de efluente líquido procede de la unidad de destilación, estas aguas residuales se originan realmente de tres fuentes (la segunda fuente es la unidad de purificación de salmuera) y se vierten conjuntamente al recipiente.

2.3.4.2 AGUA RESIDUAL POR LA PURIFICACIÓN DE SALMUERA

El agua residual, generada por la purificación de salmuera, es básicamente salmuera con CaCO_3 y Mg(OH)_2 precipitados en suspensión en proporciones variables de acuerdo con la naturaleza de los depósitos de sal (iones calcio e iones magnesio procedentes de forma natural del agua de mar). Estos sólidos (10 – 70 kg/t de carbonato de sodio) se pueden tratar por separado o se pueden eliminar junto con el efluente líquido procedente de la unidad de destilación para la separación y tratamiento de sólidos – véase la Figura 2.4. En la Tabla 2.16 se muestran las concentraciones habituales.

Componente	Concentración ⁽¹⁾ (% masa sobre masa)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 – 8
Mg(OH)_2	1 – 6
CaCO_3	5 – 15
Salmuera	Por diferencia

(1) las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones o técnicas de estimación

Tabla 2.16: Efluente por la purificación de salmuera (composición habitual)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5 Residuos sólidos

Los residuos sólidos habituales generados en el proceso de carbonato de sodio se señalan en la Tabla 2.17.

Efluente	Cantidad ⁽¹⁾ (kg/t de carbonato de sodio)
Finos de caliza sin refinar por el cribado	30 – 300
Arenisca del apagador que contiene material inerte	10 – 120

(1) Las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones y técnicas de estimación
Nota: las cantidades de residuos sólidos citadas más arriba no incluyen los sólidos en suspensión de los vertidos de aguas residuales de la planta de carbonato de sodio. Esta cuestión se trata en la Sección 2.3.4 más arriba.

Tabla 2.17: Residuos sólidos del proceso de carbonato de sodio
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5.1 FINOS DE CALIZA

Tras la trituración, la caliza se pasa por una criba para eliminar la fracción de “grava fina” (0 – 40 mm) que podría originar el taponado y la mala distribución del aire de combustión en el horno de cal. Esto se puede realizar en la cantera o, en algunos casos, en la planta de carbonato de sodio cuando la caliza es demasiado desmenuzable. La composición de los finos es de 85 a 97% de CaCO_3 con impurezas de arena y arcillas (expresados en SiO_2 , Al_2O_3) dependiendo de la composición de la caliza en el depósito.

2.3.5.2 ARENISCA DE PIEDRA NO RECICLADA EN EL APAGADOR

Alguna piedra no cocida como consecuencia de la reacción de conversión imperfecta dentro del horno, se arrastra al apagador junto con la cal. La piedra no cocida más gruesa se puede separar en el apagador y devolverse al horno. Por norma general, las piezas más pequeñas de piedra no cocida se desechan y el material muy fino queda suspendido en la lechada de cal y simplemente pasa a través del destilador y sale con el líquido eliminado del destilador – véase la Figura 2.4. La piedra no cocida contiene la mayor parte de las impurezas y fragmentos de sílice presentes en la caliza que se introduce en el horno.

2.3.6 Coproductos

La fabricación de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay permite que se produzcan dos coproductos esenciales (cloruro de calcio y bicarbonato de sodio refinado).

El cloruro de calcio se produce bien dentro de un complejo de carbonato de sodio integrado o a través de otros procesos utilizando distintas materias primas. Por el contrario, el proceso de bicarbonato de sodio refinado se integra casi por completo dentro del complejo de carbonato de sodio y, por tanto, se describe más abajo en la Sección 2.3.6.2.

2.3.6.1 CLORURO DE CALCIO

El licor de salida de la unidad de destilación contiene fundamentalmente CaCl_2 en la solución en cantidades que corresponden a la producción de carbonato de sodio. Se puede obtener una solución pura de cloruro de calcio mediante el tratamiento de este líquido para eliminar los sólidos en suspensión y el cloruro de sodio disuelto. En etapas de concentración sucesivas, la solución se concentra hasta cerca del 78% de CaCl_2 para producir una escama hidratada sólida blanca (véase la Sección 7.11).

2.3.6.2 BICARBONATO DE SODIO REFINADO

2.3.6.2.1 *Información relevante*

El bicarbonato de sodio refinado se produce en las regiones más importantes del mundo y la capacidad mundial actual se estima en aproximadamente 2,4 millones de t/año (2002) – véase Tabla 2.18. El crecimiento previsto del mercado para los próximos años es del 3 – 5% anual.

Capacidad de producción	UE-25	EE. UU.	Europa central y del este	África y Oriente Medio	Ja-pón	Otros	Total
kt/año	650	800	210	100	105	500	2365
%	28	34	9	4	4	21	100%

**Tabla 2.18: Capacidad mundial anual de bicarbonato de sodio refinado
(año de referencia: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

En la Tabla 2.19 se enumera la capacidad y la ubicación de los centros de producción europeos.

Productores	País - Ubicación	Capacidad (kt/año)
Productor A	Francia – Dombasle	120
	Alemania – Rheinberg	50
	España – Torrelavega	120
	Italia – Rosignano	125
	Portugal – Povoa	10
	Austria – Ebensee	15
Productor B	Bulgaria – Devnya	10
Productor C	Reino Unido – Northwich	90
Productor D	Francia – La Madeleine	20
Productor E	Alemania, – Stassfurt	45
Productor F	Polonia – Inowroclaw	50
Productor G	Turquía – Mersin	70
Productor I	Rumanía – Ocna Mures	24
Productor L⁽¹⁾	Rep. Checa – Usti nad Labem	5
Productor J	Bosnia – Tusla	15
(1) producción no vinculada a una planta de carbonato de sodio		

**Tabla 2.19: Capacidad y productores europeos de carbonato de sodio refinado
(año de referencia: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

El bicarbonato de sodio refinado cuenta con una amplia variedad de aplicaciones (véase la Sección 2.1.3). La relación del consumo en la Europa de los 15 se presenta en la Tabla 2.20.

Aplicación	Porcentaje (%)	Aplicación	Porcentaje (%)
Piensos para animales	43	Detergentes/Agentes de limpieza	7
Cuidado personal/productos farmacéutico	18	Extintores	2
Tratamiento de gas de combustión	11	Textil/cuero	1
Repostería /productos alimenticios	10	Otros	8
Total			100%

Tabla 2.20: Consumo de bicarbonato de sodio refinado en la Europa de los 15 (año de referencia: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.2 Descripción del proceso

El bicarbonato de sodio refinado se produce fundamentalmente a partir de una solución de carbonato de sodio que también puede contener una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio disuelto. Esta solución se puede preparar de dos formas. La primera consiste en disolver el carbonato de sodio en agua. En la segunda, la solución es el resultado de la descomposición térmica del bicarbonato de sodio crudo de la etapa procedente de la etapa de filtración del proceso de carbonato de sodio, después de quedar suspendida en una solución de carbonato de sodio (Figura 2.3). En este último caso la reacción de la descomposición térmica es la siguiente:



El CO₂ generado de esta reacción se recupera totalmente en el proceso de carbonato de sodio al mezclarse con el gas de salida de la calcinación del bicarbonato de sodio crudo (Figura 2.2). El preparado en la solución de carbonato de sodio se envía a la torre de bicarbonación donde se inyecta CO₂ hasta que se produce la precipitación de bicarbonato de sodio. La disolución de carbonato de sodio seguida de la cristalización (precipitación) del bicarbonato de sodio garantiza la pureza del producto de NaHCO₃ refinado:



Si la unidad de bicarbonato de sodio refinado está vinculada a una planta de carbonato de sodio, el gas de CO₂ se generará del excedente de gas del horno de cal.

El bicarbonato se separa del licor madre mediante filtración/centrifugación. El licor madre se recicla en las etapas iniciales para la preparación de la solución de carbonato de sodio. La purga del circuito de reciclado se puede utilizar con una fuente de carbonato (p. ej. se puede enviar al área de purificación de salmuera en una planta de carbonato de sodio – véase la Figura 2.2).

La torta de bicarbonato de la unidad de separación (filtración/centrifugación) se seca (p. ej. mediante gas caliente), se criba, se clasifica, se almacena y se vende en bolsas o a granel.

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama de proceso para la fabricación del bicarbonato de sodio refinado.

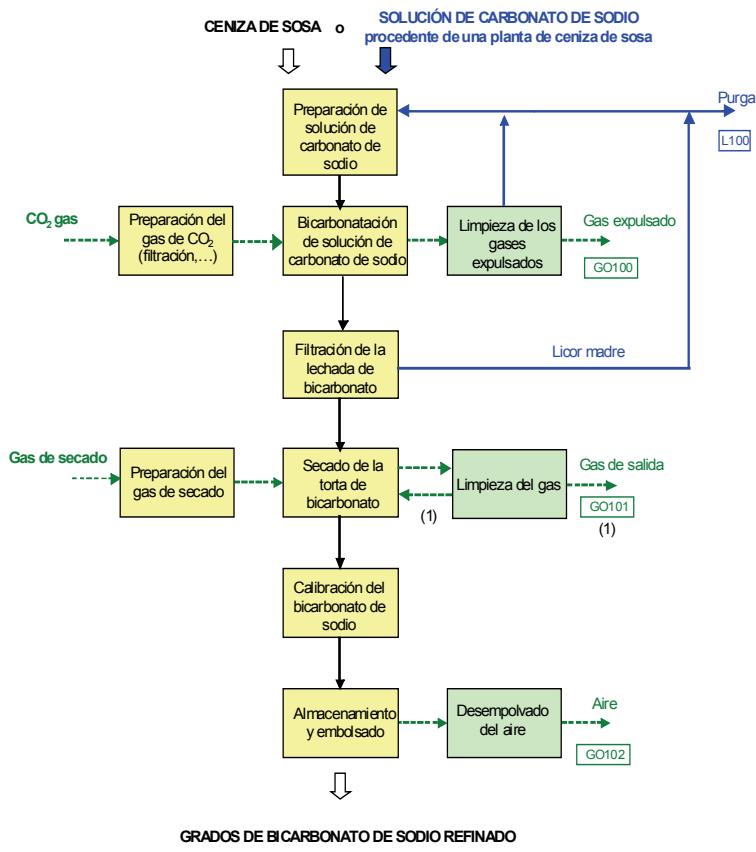


Figura 2.3: Diagrama de flujo del proceso para la producción de bicarbonato de sodio refinado
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.3 *Principal impacto medioambiental*

Efluentes gaseosos

El efluente gaseoso procedente de las columnas de bicarbonación (GO100) contiene parte de CO₂ no transformado debido al límite de equilibrio de la reacción. Cuando se usa el gas de horno para alimentar las columnas de carbonación, el CO, ya presente en el flujo de gas (fundamentalmente inerte al igual que en el proceso de carbonato de sodio), fluye a través de la etapa de bicarbonación y se dispersa con el gas de ventilación a la atmósfera, donde se convierte en CO₂ (véase la Sección 2.3.3.2). En la Tabla 2.21 se indican las cantidades habituales de CO₂ y CO en el gas emitido después de la bicarbonación.

Componente	Cantidad ⁽¹⁾ (kg/t de bicarbonato de sodio)
CO ₂	130 – 290
CO	3 – 25

(1) Las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones y técnicas de estimación

Tabla 2.21: Gas de ventilación de las columnas de bicarbonación circulado con el gas del horno de cal
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

El gas de los secadores se limpia antes de ser emitido (GO101) o reciclado, dependiendo de la técnica de secado empleada.

Efluentes líquidos

Si la planta de bicarbonato se ubica cerca de una planta de carbonato de sodio, se recupera cualquier purga del circuito de recirculación (LO100), por ejemplo, en el área de purificación de salmuera, de tal forma que el proceso de bicarbonato no tiene flujo de aguas residuales líquidas.

Integración en la planta de carbonato de sodio

Las instalaciones de bicarbonato de sodio refinado se integran habitualmente en las plantas de carbonato de sodio (véanse Figura 1.15 y Figura 2.3). El grado de integración en la Europa de los 25 es bastante elevado. En la actualidad 10 emplazamientos de producción de carbonato de sodio, de un total de 14, producen actualmente bicarbonato de sodio refinado.

No obstante, el tamaño de las instalaciones de bicarbonato de sodio refinado en relación con la capacidad de carbonato de sodio es variable, desde la más peque-

ña que representa sólo entre el 3 y el 4% del volumen total de instalación hasta la más grande que supone un 17%.

Para la producción de una tonelada de bicarbonato de sodio refinado se utilizan aproximadamente 0,7 toneladas de carbonato de sodio en bruto y hasta 1,1 toneladas del 40% de gas de CO₂, dependiendo de la concentración de gas de CO₂ y del índice de conversión de CO₂, debido al equilibrio de la reacción y a la configuración de la planta [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Se estima que para la producción de una tonelada de NaHCO₃ se utilizan, por término medio, unos 550 kg con el 100% de CO₂, de los que 260 kg de CO₂ quedan capturados por el producto y 290 kg de CO₂ se liberan a la atmósfera.

2.3.7. Gestión de la energía en la producción de carbonato de sodio

Un aspecto significativo de la fabricación de carbonato de sodio es su demanda energética en diferentes formas: eléctrica, térmica y mecánica. Durante el desarrollo del proceso se ha prestado mucha atención a reducir el consumo energético y a mejorar la eficiencia en la transformación de los combustibles primarios en cuestión. Esas mejoras han tenido un impacto positivo en el medio ambiente gracias a la reducción del consumo de combustibles primarios y al descenso de las emisiones resultantes de su combustión [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Se debería señalar que durante las etapas iniciales del diseño, existe la necesidad de verificar, en cuanto al uso de la energía primaria, la aplicabilidad de un sistema combinado de calor y energía (cogeneración) para mejorar la eficiencia global de la generación de vapor y de electricidad, teniendo en cuenta que la planta de carbonato de sodio actúa como un condensador en la etapa final [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [86, El Consejo de la UE, 2004].

Dentro de la propia instalación, la minimización de las pérdidas de energía se ve favorecida por la transferencia de energía entre flujos, a distintos niveles térmicos, a través de intercambiadores de calor y depósitos de evaporación instantánea para fluidos calientes.

2.3.7.1 CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE COMBUSTIBLES PRIMARIOS

El proceso Solvay requiere grandes cantidades de vapor. Una gran parte de este vapor se utiliza como vapor de baja presión (<5 bar abs) inyectado directamente en los líquidos del proceso para la recuperación del amoníaco (extracción por arrastre de vapor). Por tanto, es lógico incluir un sistema de generación de electricidad (dentro del proceso de conversión de energía, desde la combustión de combustibles primarios hasta su uso final a un nivel de energía bajo) reduciendo la presión de vapor en una serie de turbogeneradores dentro de una planta de

carbonato de sodio. Por tal motivo, la electricidad se produce con una “cogeneración” de vapor, a un nivel de eficiencia muy elevado (cerca del 90%), dado que todo el vapor que abandona las turbinas se emplea en el proceso.

La preocupación por reducir el consumo de energía ha llevado a algunas empresas a renunciar al uso directo de combustibles en aquellas partes del proceso en las que sólo se necesita alimentación térmica, tales como la descomposición del bicarbonato de sodio o el secado de monohidrato de sodio para obtener carbonato de sodio denso. En cambio, se ha preferido la alimentación térmica en forma de vapor.

Con la mejora de la eficiencia del consumo de energía primario, en los complejos de carbonato de sodio se han instalado unidades de cogeneración, preferiblemente con turbinas de gas. Los sistemas combinados de calor y electricidad generan grandes cantidades de electricidad, que habitualmente superan la demanda de la planta de carbonato de sodio, suministran, por tanto a la red nacional de electricidad [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

La posibilidad de usar estas grandes cantidades de vapor generado, especialmente con un bajo contenido energético, permite que la industria del carbonato de sodio sea un sector ideal para instalar sistemas de cogeneración. A su vez esto permite un incremento de la eficiencia energética general en la producción de carbonato de sodio.

2.3.7.2 AHORRO ENERGÉTICO EN EL PROCESO

El ahorro energético en el proceso de carbonato de sodio se obtiene en dos niveles: recuperación de calor y minimización del consumo de energía [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [91, Takuji Miyata, 1983], [13, EIPPCB, 2000], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [73, G.V. Ellis, 1979].

2.3.7.2.1 *Recuperación de calor*

La recuperación de calor ha ido mejorando gradualmente a lo largo de la historia del proceso gracias a la optimización del consumo energético de los flujos de gas y de líquido que fluyen a través del proceso a distintos niveles térmicos. El calor de bajo grado se usa para precalentar los distintos flujos tales como:

- salmuera sin refinar que se introduce en la etapa de la purificación de salmuera para mejorar la eficiencia de la purificación;
- agua cruda utilizada para la producción de lechada de cal;
- agua de alimentación de calderas;
- licor madre desde la filtración hasta la recuperación de amoniaco mediante destilación.

La evaporación rápida al vacío del licor de la destilación se puede utilizar para producir vapor a baja presión disponible para la destilación y cualquier unidad de evaporación, como la producción de sal.

2.3.7.2.2 *Minimización de la energía*

En la minimización del consumo de energía se han de tener en cuenta las siguientes medidas:

- un control minucioso de la calcinación de la caliza y una elección adecuada de las materias primas permiten reducir el consumo de energía primaria durante el funcionamiento;
- la mejora del control del proceso mediante la instalación de sistemas de control distribuidos;
- la reducción del contenido de agua en el bicarbonato crudo mediante la centrifugación antes de la calcinación para minimizar la demanda energética para su descomposición;
- la evaporación por contrapresión (p. ej. licores de cloruro de calcio);
- la gestión de la energía de la maquinaria en standby;
- el revestimiento del equipo, el control del purgador de vapor y la eliminación de las pérdidas de energía.

En la Tabla 2.22 se muestra el consumo energético alcanzado por una planta de carbonato de sodio que aplica las directrices indicadas arriba. Consultese también la Sección 2.3 y en concreto la Tabla 2.11.

Energía	GJ/t de carbonato de sodio (denso) ⁽³⁾
Combustibles (horno de cal) ⁽²⁾	2,2 – 2,8
Combustibles (carbonato de sodio) ⁽¹⁾ , incluida electricidad	7,5 – 10,8 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t de carbonato de sodio)

(1) Incluye la energía eléctrica y los combustibles primarios (gas, carbón, fuel-oil) para la demanda del proceso (potencia mecánica y térmica) sin combustibles para hornos de cal. La energía necesaria para la densificación al objeto de convertir el carbonato de sodio ligero en carbonato de sodio denso asciende a aproximadamente 0,9 GJ/t de carbonato de sodio [39, S. Leszczynski et al, 1978].
 (2) El consumo de combustible hace referencia al horno con ventiladores verticales, que cumplen las restricciones relativas a la calcinación de la caliza.
 (3) Las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones y técnicas de estimación.

Tabla 2.22: Intervalos de consumo de energía en la producción de carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

La aplicabilidad de cada una de las medidas mencionadas arriba depende de la rentabilidad de su aplicación (véase también la Sección 2.4.5).

2.3.8 Gestión de las emisiones a la atmósfera

Las principales emisiones a la atmósfera emitidas desde fuentes puntuales a la atmósfera tienen 4 orígenes: el excedente de gas de los hornos de cal, la propia producción de carbonato de sodio, la producción de carbonato de sodio denso y la manipulación y el almacenamiento de carbonato de sodio ligero y denso [33, CE-FIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Los efluentes gaseosos se generan en las siguientes etapas importantes del proceso (los nombres entre paréntesis hacen referencia al nombre de los correspondientes flujos en la Figura 2.2):

- calcinación de la caliza (GO1);
- precipitación del bicarbonato crudo (GO2);
- filtración del bicarbonato (GO3);
- producción del carbonato de sodio denso (GO5);
- almacenamiento de la sosa ligera (GO6) y la sosa densa (GO7).

Las emisiones gaseosas por el apagado de cal (GO4) tienen una importancia mínima.

2.3.8.1 CALCINACIÓN DE LA CALIZA

El CO₂ necesario para la formación de la molécula de carbonato de sodio se origina del CaCO₃ que contiene la caliza. En teoría, el equilibrio de CO₂ en el proceso Solvay es estequiométricamente neutro. Es necesario un determinado excedente que se obtiene del CO₂ generado por los gases de combustión del combustible que proporciona la energía necesaria para descomponer el CaCO₃.

La calcinación de la caliza produce CaO y CO₂ y se diseña para maximizar el contenido de CO₂ minimizando la presencia de oxígeno en el gas del proceso. Un proceso convencional de sosa amoniacial produce entre un 30 y un 80% más de CO₂ de lo que en teoría se exige y se debe purgar parte del CO₂ producido a la atmósfera (flujo GO1 en la Figura 2.2).

Antes de liberarlo a la atmósfera, el gas de horno se puede limpiar y normalmente se puede enfriar al mismo tiempo en las torres de lavado.

Durante el funcionamiento de los hornos de cal, se han de tener en cuenta dos factores en relación con el gas CO₂ generado: la cantidad producida de gas producido y su composición.

2.3.8.1.1 *Cantidad de gas de horno de cal producido*

En condiciones normales, el funcionamiento del horno se acciona por la cantidad de cal necesaria para recuperar el amoníaco en la etapa de destilación. Dado que se genera más CO₂ de lo que normalmente es necesario para la producción de carbonato de sodio, el excedente de gas del horno de cal se aspira de polvo antes de liberarlo al aire. Su composición permanece inalterada y, en consecuencia, el excedente del gas CO₂ se puede emplear en la producción de bicarbonato de sodio refinado, y así se puede reducir sustancialmente el gasto de gas.

De forma alternativa, también se pueden utilizar sistemas de limpieza de gas (filtros de mangas) para recoger el polvo en forma de material seco. Si se utiliza la limpieza en seco, el material residual se forma de partículas finas que contienen caliza, cal y carbón (coque). Éste se puede recoger por separado y se puede desechar sin un tratamiento posterior. No obstante, es difícil llevar a cabo este tipo de limpieza de gas dado que el gas del horno de cal puede estar demasiado caliente para los medios de filtrado (riesgo de incendio).

En la Tabla 2.23 se indican las cantidades habituales de CO₂, CO y polvo en el efluente de gas de los hornos de cal tras la limpieza (flujo GO1 en la Figura 2.2). En este caso se excluyen los componentes inertes, fundamentalmente el nitrógeno del aire empleado para la calcinación de la caliza.

Componente	Cantidad ⁽²⁾ (kg/t de carbonato de sodio)
CO ₂	200 ⁽¹⁾ – 300
CO	0 – 8
Polvo	0,1 – 0,2

(1) Los valores son claramente inferiores cuando una planta de bicarbonato de sodio refinado está en funcionamiento.
(2) Las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones y técnicas de estimación.

Tabla 2.23: Gas de ventilación de los hornos de cal después de la limpieza [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.1.2 *Composición del gas del horno de cal*

Se pueden utilizar diversos combustibles pero, en el caso de una planta de carbonato de sodio que emplea gas como reactivo en el proceso, la concentración de

CO_2 debe ser lo más elevada posible. Se consiguen mejores resultados con el uso de combustibles sólidos que con combustibles gaseosos. En la Tabla 2.24 se observa el intervalo típico de composición de gas resultante de la calcinación de la caliza.

Componente	Fracción de volumen ⁽¹⁾ (%)
N_2	Aprox. 60
CO_2	36 – 40 ⁽²⁾
CO	0,5 – 2
O_2	0,5 – 2

(1) las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones y técnicas de estimación
(2) la concentración de CO_2 lograda en el gas del horno de cal se sitúa dentro del intervalo 36 – 42%, siendo el objetivo 40 – 42% (véase la Sección 2.4.4).

**Tabla 2.24: Composición habitual de gas de la calcinación de la caliza.
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

Los parámetros de funcionamiento en el horno de cal no sólo necesitan una reducción de la cantidad del excedente de aire que, por normal general, se asocia a los procesos de combustión al objeto de incrementar el contenido de CO_2 , sino también un ajuste del caudal de combustible a fin de minimizar la producción de CO. Esto permite maximizar la eficiencia térmica del horno de cal y evitar costes de operación excesivos. El contenido de CO del gas del horno no se controla directamente y depende de la carga del horno, la calidad del combustible y la composición de la caliza. El tiempo de retención de la cal en el horno de eje vertical se sitúa en torno a 24 a 48 horas.

Los componentes del gas del horno, NO_x y SO_x , no se pueden controlar directamente mediante el proceso. La concentración de NO_x queda limitada por las temperaturas de funcionamiento del horno mientras que la concentración de SO_x se controla mediante la reacción por autopurificación con cal. Estos componentes gaseosos son fundamentalmente inertes a lo largo del proceso y abandonan la planta de carbonato de sodio con el contenido de nitrógeno del gas (véanse las Secciones 2.3.3.3 y 2.3.3.4 más arriba).

Las emisiones atmosféricas de SO_2 de los hornos de cal dependen de la concentración de azufre tanto en el combustible (coque) como en la caliza. La pequeña cantidad de SO_2 producida queda fijada mediante CaO y CaCO_3 en forma de CaSO_4 (autopurificación).

Nota:

En este caso, no es posible hacer una referencia directa al BREF para “Industrias de fabricación de cemento y cal” (CL) dado que en dicho BREF no se han incluido los hornos de cal cautivos utilizados en la industria del carbonato de sodio. Asimismo, existen varias diferencias bien marcadas en la producción de cal dentro de la industria de cemento y cal y en la producción de CO₂ y de cal, dentro de la industria del carbonato de sodio, por ejemplo: el uso cautivo de CO₂ y de cal en las etapas finales en el proceso de carbonato de sodio (este no es el caso en la producción comercial de cal); diferentes combustibles utilizados en la industria de cal y coque habitualmente empleado en la industria del carbonato de sodio; diferentes perfiles de temperatura en el horno (normalmente un intervalo de temperatura inferior y más estrecho en el horno de carbonato de sodio); una gran diferencia en el excedente de aire utilizado (en principio, no hay excedente de aire en el horno de carbonato de sodio); una concentración de CO₂ muy superior del horno de carbonato de sodio y una intensidad de energía y alimentación térmica mucho mayor por cada horno en la industria de la cal.

2.3.8.2 PRECIPITACIÓN DEL BICARBONATO DE SODIO BRUTO

La carbonación eficiente de la salmuera amoniacal requiere un excedente de dióxido de carbono. El CO₂ sin reaccionar pasa por las columnas junto con el nitrógeno inerte y el CO derivado del gas de horno utilizado en el proceso. No obstante, el flujo de gases inertes y sin reaccionar a través de la salmuera amoniacal hace que se capte el amoniaco y, por tanto, la etapa de lavado final se diseña fundamentalmente para eliminar el amoniaco y devolverlo al proceso y así evitar que se pierda en la atmósfera.

El gas de salida de las columnas de carbonación (flujo GO₂) está sujeto al proceso de limpieza con salmuera en un lavador compacto o de placas para recuperar NH₃, y posiblemente H₂S, y reciclarlos en el proceso por medio de la salmuera alimentada. Los lavadores pueden disponer, de forma opcional, de una sección final de lavado de agua para minimizar las emisiones. Este tipo de equipo se ha diseñado para satisfacer las necesidades concretas del proceso y permitir el reciclado eficiente de las materias primas importantes.

Los detalles de cada uno de los lavadores varían dependiendo de las instalaciones y de las ubicaciones. La mayor parte de los lavadores alcanza una elevada eficiencia de separación de amoniaco con concentraciones de amoniaco en el orificio de ventilación de 50 mg NH₃/Nm³ o inferior (promedio anual), lo que representa una eficiencia de absorción de casi el 100% [33, CEFIC-ESAPA, 2004] – véase también la Sección 2.3.3.5. No obstante, es necesario minimizar la caída de presión en estas unidades para no incrementar la presión en la salida de los ventiladores de CO₂ (compresores de gas) y en la entrada de las columnas de

carbonación, minimizando de esta forma el consumo total de energía. Las emisiones de CO no se pueden controlar de forma eficaz ya que éste es prácticamente inerte durante todo el proceso.

La Tabla 2.25 muestra las cantidades habituales de CO₂, CO y NH₃ en el gas procedente de las columnas de carbonación después de la limpieza, alcanzadas gracias al desarrollo de las técnicas de reducción.

Componente	Cantidad ⁽¹⁾ (kg/t de carbonato de sodio)
CO ₂	40 – 100
CO	4 – 12
NH ₃	0,01 – 0,6

(1) las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones o técnicas de estimación

Tabla 2.25: Gas de ventilación del área de columnas después del lavado [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

En vista de la posibilidad comentada anteriormente, de reducir las emisiones de CO₂, es necesario tener en cuenta el equilibrio global del proceso de carbonato de sodio, ya que los hornos funcionan para suministrar una cantidad suficiente de cal para la descomposición de cloruro de amonio en la etapa de destilación con un excedente asociado de CO₂. Por lo tanto, cualquier reducción de CO₂ de las torres de carbonación se debería compensar con un incremento en la pérdida de CO₂ en el área de los hornos de cal.

2.3.8.3 FILTRACIÓN DEL BICARBONATO

El aire que contiene el amoniaco (flujo GO3 en la Figura 2.2) de la filtración en vacío del bicarbonato de sodio en bruto pasa por un proceso de limpieza con salmuera en una torre de lavado para recuperar el NH₃ y reciclar posteriormente el amoniaco en el proceso – véase también la Sección 2.3.3.5. El diseño es muy similar al utilizado para el lavado de los gases provenientes de las columnas de carbonación.

Las cantidades habituales de CO₂ y NH₃ en el aire filtrado después de la limpieza se indican en la Tabla 2.26.

Componente	Cantidad ⁽¹⁾ (kg/t de carbonato de sodio)
CO ₂	2 – 4
NH ₃	0,005 – 0,3

(1) las cifras en esta tabla son intervalos indicativos de promedios anuales basados en diferentes mediciones o técnicas de estimación

Tabla 2.26: Gas de filtro después del lavado
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.4 PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE SODIO DENSO

El vapor de agua de salida (flujo GI5 en la Figura 2.2) de los secadores de sosa densa se limpia con agua utilizando lavadores compactos o de pulverizador para eliminar las partículas de carbonato de sodio en el vapor y recuperar esta agua y emplearla en el proceso de producción. El flujo de vapor limpio (GO5) está compuesto por una mezcla de aire y de vapor de agua. Se puede necesitar una limpieza adicional del gas, en aquellos casos en los que la calcinación se efectúa en lechos fluidificados, en vez de en calcinadoras giratorias calentadas con vapor.

Tal y como se indica más arriba, la energía necesaria para la densificación al objeto de convertir el carbonato de sodio ligero en carbonato de sodio denso supone aproximadamente 0,9 GJ/t de carbonato de sodio [39, S. Leszczynski et al, 1978].

2.3.8.5 TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DEL CARBONATO DE SODIO LIGERO Y DENSO

El carbonato de sodio ligero y denso se almacena en grandes silos, equipados con sistemas de extracción de polvo, que mantienen secos los productos y evitan las emisiones de polvo a la atmósfera.

Las emisiones de polvo se generan principalmente durante la manipulación de las materias primas y los productos finales (a través de cintas transportadoras, ascensores, válvulas de retención de aire, etc.) y durante el almacenamiento del carbonato de sodio, cuando el material fino es atrapado en el caudal de aire forzado a través de las diferentes piezas del equipo. Los elevados volúmenes de los flujos de gas que requieren la extracción de polvo, a menudo emplean piezas del equipo muy grandes. El proceso de carbonato de sodio suele utilizar una gama de filtros de mangas muy eficiente para separar el polvo de los flujos de gases de ventilación, pero se puede utilizar una serie de técnicas de reducción con las que se espera lograr niveles de emisión de polvo inferiores a 50 mg/Nm³ [33, CEFIC-

ESAPA, 2004]. Las emisiones de polvo presentadas por Austria y Países Bajos se sitúan entre 5 – 20 mg/Nm³ dependiendo del producto (véase también la Sección 2.3.3.1) y de la tecnología disponible.

2.3.9 Medidas aplicadas para la reducción de las emisiones al agua

Las medidas para reducir las emisiones al agua, que normalmente se aplican en la industria química de productos inorgánicos pesados, también se aplican a la industria del carbonato de sodio [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000], [31, R. N. Shreve, 1945], [48, W. Buchner et al, 1989], [78, World Bank, 1991].

Cabe destacar sin embargo que algunas de las medidas y técnicas empleadas para reducir las emisiones al agua en la industria del carbonato de sodio, que se describen más abajo, se diseñan específicamente para el proceso Solvay, para las materias primas utilizadas en las plantas de carbonato de sodio de gran capacidad y para la infraestructura disponible habitualmente con la que afrontar los problemas medioambientales más importantes en la industria del carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA - Alemania, 2001].

2.3.9.1 AMONIACO

La destilación es la técnica de reducción primaria para la recuperación y recirculación de amoniaco dentro del proceso. La recuperación del amoniaco en la sección de destilación se realiza en los dos pasos siguientes:

- en primer lugar, una reacción química entre el licor madre (solución de cloruro de amonio), la filtración que sale y un álcali fuerte (lechada de cal), seguido por
- extracción por vapor del amoniaco vertido.

El álcali fuerte empleado es una suspensión de Ca(OH)₂ que, a su vez, contiene todos los inertes de la caliza calcinada así como las fracciones finas de caliza no descompuesta y las trazas de ceniza de la fuente de carbón (normalmente coque) utilizado en el proceso de producción de CO₂ en los hornos.

Durante la etapa de reacción química de la destilación, tiene lugar la cristalización del sulfato cálcico en una serie de distintas formas complejas debido a la presencia de iones sulfato en el licor madre. El sulfato cálcico puede aparecer en forma de cristales en suspensión o de incrustaciones sedimentadas dependiendo de las condiciones de la reacción, del tiempo de retención, etc.

Esta reacción necesita un tiempo de residencia suficiente para garantizar una buena cristalización *in situ* y para que no se produzcan otras incrustaciones en las etapas finales del equipo. Sólo cuando haya transcurrido el periodo de retención de la reacción química se puede extraer por vapor el amoniaco liberado y devolverlo al proceso.

El conjunto de operaciones sucesivas en la unidad implica el tratamiento del cloruro caliente, una elevada alcalinidad y líquidos incrustados cargados con sólidos en suspensión. A lo largo de los años se han ido refinando las técnicas empleadas con el fin de permitir un buen contacto entre los componentes de la reacción y lograr una óptima extracción por vapor del amoniaco, a pesar de la carga de sólidos, al mismo tiempo que se tratan los líquidos en caudales muy elevados (p. ej. cerca de 570 m³/h para una planta de carbonato de sodio de 500 kt/año).

La eficiencia de la recuperación de amoniaco no se puede incrementar hasta el infinito, dado que se rige por las leyes del equilibrio físico-químico. Cualquier incremento en la eficiencia de la recuperación de amoniaco necesitaría una enorme cantidad extra de vapor que, desde el punto de vista técnico y económico, no resultaría sostenible. La destilación utiliza vapor a baja presión para extraer el amoniaco de la solución. La cantidad de amoniaco que permanece en el efluente del destilador está relacionada con la cantidad de vapor consumido. Cuanto mayor sea la cantidad usada, menor será la concentración de amoniaco en el líquido que abandona el destilador. Las limitaciones teóricas relacionadas con el equilibrio físico-químico, las restricciones en la transferencia de masa y calor y las condiciones hidrodinámicas hacen que la relación entre el consumo de vapor y la concentración de amoniaco sea asintótica. Por consiguiente, el aumento de la cantidad de vapor debe estar equilibrado con el objetivo de conservar y minimizar la energía especialmente cuando el incremento de la cantidad de energía empleada, aumenta la cantidad de CO₂ emitido durante su generación.

A pesar de las difíciles condiciones descritas más arriba, se puede concluir que si se cuenta con un equipamiento moderno y adecuado y con el objetivo de ser sostenible, desde el punto de vista económico, es posible mantener un promedio anual de pérdidas de amoniaco de tan sólo 0,9 kg de N-NH₃/t de carbonato de sodio (en torno a 1,1 kg de NH₃ por tonelada de carbonato de sodio producido) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Cabe subrayar que es posible que un equipamiento antiguo no cumpla estas condiciones y, sin embargo, puede que su sustitución no sea viable desde el punto de vista económico [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Por otro lado, Alemania [85, EIPPCB, 2004-2005] presentó pérdidas de amoniaco inferiores, es decir, 0,5 kg de N-NH₃/t de carbonato de sodio, y el nivel mínimo que se puede alcanzar se estima en 0,23 de kg N-NH₃/t de carbonato de sodio [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Por lo tanto, en cada caso es necesario efectuar un análisis de viabilidad para evaluar la viabilidad tecnológica y económica de un proyecto destinado a modernizar una unidad de destilación o bien a actualizar el control de proceso a fin de reducir al máximo las pérdidas de amoniaco.

Desde el punto de vista de los requisitos energéticos, la extracción por vapor a baja presión (de 1 a 3 bar abs) contribuye de forma positiva a un uso óptimo y racional de la energía primaria. Se trata del concepto básico de la máxima eficiencia integrado en sistemas de calor y energía combinados (cogeneración).

La configuración con el sistema de cogeneración permite que la destilación funcione de forma óptima como un condensador en la etapa final con el fin de utilizar varios flujos de vapor, dependiendo de la ubicación concreta de una planta de carbonato de sodio y de la disposición de su equipamiento.

Los elevados índices de recuperación de amoniaco precisan un control automático y avanzado del proceso así como una supervisión consecuente de la calidad de las materias primas utilizadas.

2.3.9.2 SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

Tras la extracción de amoniaco por arrastre de vapor, el líquido que abandona el destilador contiene sólidos que son una combinación de los sólidos derivados de la caliza calcinada (normalmente a través de la lechada de cal), una cantidad de CaCO₃ formada por la reacción entre la lechada de cal y el CO₂ residual no desorbido procedente del líquido que contiene NH₄Cl (a pesar de una tasa de recuperación superior al 95%) y sulfato cálcico precipitado de los iones sulfato en la salmuera entrante.

La cantidad total y la composición de esta materia sólida dependen de la composición de las materias primas, es decir, la caliza y la salmuera. Se trata fundamentalmente de CaCO₃, CaSO₄, Mg(OH)₂, sílice y componentes de alúmina, así como de una pequeña cantidad de cal correspondiente al excedente reactivo necesario para lograr una efectiva descomposición de NH₄Cl. El componente sólido en el agua residual procedente de la destilación se sitúa entre 90 y 700 kg/t de carbonato de sodio producido (para un promedio anual, véase la Sección 2.3.4.1, Tabla 2.13)

El tipo de tratamiento de efluentes, para los sólidos en suspensión, depende de las condiciones locales. No existen técnicas de reducción como tales para eliminar los sólidos generados en el proceso de carbonato de sodio y, por consiguiente, el impacto medioambiental requiere un análisis de los efectos cruzados. Se utilizan dos técnicas básicas:

- dispersión total (posiblemente con la separación previa de los sólidos gruesos en suspensión);
- separación y almacenamiento de los sólidos y dispersión del líquido.

A lo largo de la historia del desarrollo del proceso Solvay, los materiales sólidos han sido objeto de investigación y de ensayos para hallar aplicaciones alternativas. Se han investigado diversos sectores, entre ellos, su empleo en la construcción (para la fabricación de bloques y cemento) como materiales de relleno y materiales potenciales para la construcción de carreteras, así como en aplicaciones agrícolas, acondicionadores de tierra y reguladores de acidez. Han fracasado todos los intentos de hallar una alternativa viable a largo plazo ya que las principales restricciones son el contenido de cloruro del material y sus propiedades físicas. Además, la variabilidad de su composición no garantiza la calidad constante de un material, lo cual limita su uso en aplicaciones de bajo valor para las que ya existen muchos otros materiales procesados más sencillos.

2.3.10 Gestión de vertidos al agua

El tratamiento de vertidos de agua residual es una operación medioambiental en la que surgen diferencias significativas de una fábrica a otra [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Alemania, 2001], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Además del agua de refrigeración, las aguas residuales procedentes de las instalaciones de producción de carbonato de sodio se caracterizan por una elevada concentración de sólidos en suspensión y sales disueltas, así como una alta temperatura y una elevada alcalinidad. Estos sólidos y sales son calizas sin reaccionar y sales de origen natural, así como cenizas del coque – véanse la Sección 2.4.7 y Figura 2.4 más abajo.

Los sólidos en suspensión y las sales disueltas se originan a partir de tres pasos distintos del proceso (los nombres en paréntesis hacen referencia al nombre de los flujos correspondientes en la Figura 2.2):

- purificación de la salmuera (L01);
- recuperación del amoniaco (L02);
- limpieza del gas CO₂ que se origina por la calcinación de la caliza (L03), que es una aportación menor al equilibrio de los sólidos en suspensión.

En la mayoría de las instalaciones de producción, el efluente procedente de la purificación de la salmuera se vierte conjuntamente con el efluente que se origina en la unidad de destilación. En la Sección 2.3.10.4.3 se mencionan las opciones

nes para utilizar productos procedentes de la purificación de salmuera. La composición habitual varía dependiendo de la calidad de las materias primas. Se han desarrollado distintos planes de tratamiento según la ubicación geográfica de las instalaciones de producción y de acuerdo con los requisitos de las autoridades reguladoras locales.

Las siguientes opciones están disponibles para el tratamiento de efluentes líquidos:

- vertido directo del efluente crudo, con o sin eliminación parcial de algunas fracciones de sólidos, y con o sin ajuste preliminar del pH;
- vertido indirecto del agua residual tras la eliminación de sólidos en suspensión (para la posible reutilización de este material véase la Sección 2.3.10.4.2), y con o sin ajuste preliminar del pH;
- tratamiento posterior para producir subproductos, tales como CaCl_2 , etc. (véase la Sección 2.3.10.4.1).

Dependiendo de la ubicación de una planta de carbonato de sodio y de los depósitos de materias primas, se establecen dos líneas básicas para el tratamiento de sólidos en suspensión: la dispersión total y/o la deposición/dispersión (separación de los sólidos en suspensión y dispersión de líquido).

2.3.10.1 DISPERSIÓN TOTAL

La dispersión total, con o sin la separación previa de los sólidos gruesos en suspensión [85, EIPPCB, 2004-2005], se emplea cuando una instalación de producción se encuentra cerca del mar o de ríos de gran caudal [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004].

Esta técnica garantiza que el material sólido se asimile con sedimentos naturales de composición similar. Los cloruros y otras sales solubles presentes en la fracción de líquido se dispersan en un medio que, en el caso del mar, ya tiene un gran contenido de los mismos.

2.3.10.1.1 *Emisarios submarinos*

Las aguas residuales procedentes de la producción de carbonato de sodio que contienen sólidos en suspensión, en algunos casos se vierten directamente al mar o a un estuario con influencia de las mareas a través de un canal abierto o de descargas submarinas, diseñadas según los estudios técnicos y medioambientales adecuados. Para más información sobre esta técnica, véase la Sección 2.4.7.2.

2.3.10.1.2 *Vertido a lagos y ríos*

El vertido directo de aguas residuales, a un entorno de agua dulce, se realiza sin ningún tipo de tratamiento en un caso y mediante la separación preliminar de sólidos gruesos en otro caso. Para más información sobre esta técnica, véase la Sección 2.4.7.3.

En otros casos comunitarios, las aguas residuales vertidas al agua dulce requieren tratamiento de separación de sólidos antes del vertido de la fracción soluble – véanse las Secciones 2.3.10.2, 2.3.10.2.1, y 2.3.10.2.2 mas bajo.

2.3.10.2 DEPOSICIÓN O DISPERSIÓN

Por norma general la deposición o dispersión se utiliza allí donde no hay un entorno medioambiental adecuado para realizar la dispersión total. Este método comporta la separación física de las etapas líquida y sólida. La etapa líquida se vierte a un curso de agua local, con o sin ajuste adecuado del pH, y los sólidos se utilizan para formar la propia balsa de decantación.

La deposición subterránea de los sólidos se efectúa cuando los depósitos de sales se encuentran cerca de las instalaciones de producción y cuando las características del depósito y el sistema de extracción de sal así lo admiten.

Siempre que las condiciones del mercado lo permitan, también se pueden utilizar los sólidos separados después de un tratamiento posterior como fertilizante de cal.

2.3.10.2.1 *Balsas de decantación*

La clarificación mediante decantación de grandes cantidades de sólidos en suspensión, procedentes de efluentes acuosos, se consigue normalmente en balsas de decantación. La ubicación y el área operativa de las balsas de decantación dependen de distintos factores. Una descripción más detallada sobre esta técnica incluye la finalidad y los principios de separación de líquidos y sólidos, el funcionamiento, la supervisión, el confinamiento hidráulico, la cobertura y el cierre final de las balsas de decantación, consúltese la Sección 2.4.7.4 más abajo.

2.3.10.2.2 *Eliminación subterránea*

Se han desarrollado métodos para la eliminación subterránea de los sólidos de destilación en minas de sal. En primer lugar, el material insoluble en suspensión

se separa de la etapa de líquido transparente y se vuelve a suspender en salmuera sin refinar saturada. El lodo resultante se bombea a las minas de sal “en desuso” donde los sólidos se sedimentan dentro del gran volumen de la mina. La salmuera desplazada, desde la mina, se recicla para el transporte repetido de los sólidos. Al igual que con la decantación en balsa, la etapa de líquido transparente se vierte al curso de agua local. Para más información sobre esta técnica, véase la Sección 2.4.7.5.más abajo.

2.3.10.3 OPCIONES DE DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS

El impacto del vertido directo a los ríos de la etapa líquida que contiene sales solubles va asociado con el caudal de los ríos receptores, las fluctuaciones de caudal y las cualidades inherentes del agua, incluida la salinidad natural.

2.3.10.3.1 *Compensación en cubetas de nivelación*

En aquellos casos en los que las aguas receptoras sean de tamaño pequeño o medio o los caudales estacionales sean bajos, se puede utilizar una cubeta reguladora de nivelación para almacenar el efluente líquido sedimentado antes del vertido. La capacidad de retención de dicha cubeta reguladora se determina según la carga media y máxima que se ha de verter, y según el caudal de dilución disponible de las aguas receptoras. La cubeta puede tener el tamaño correspondiente a 6-9 meses de producción (habitualmente de 3 millones de m³ de capacidad).

El uso óptimo de las cubetas de nivelación permite minimizar el impacto del cloruro en el agua receptora y evitar altas concentraciones máximas cuando el caudal de río es bajo.

A la hora de determinar los niveles de control adecuados, es fundamental tener en cuenta las condiciones locales y la calidad de las aguas receptoras.

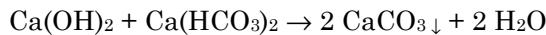
Las cubetas de almacenamiento para nivelar el caudal se pueden construir como cubetas sobre tierra con paredes de tierra o de piedra o en áreas excavadas. Las paredes y la parte inferior de dichas cubetas tienen que ser impermeables (normalmente se hacen de hormigón o de recubrimientos de polietileno) o requieren un bombeo de recuperación del flujo de fuga.

La gestión de las cubetas de nivelación se puede optimizar mediante el control continuo del caudal y la concentración de cloruro en el agua receptora una vez que se ha realizado la mezcla completa. De esta forma se controla la descarga diaria permitida.

2.3.10.3.2 *Ajuste del pH*

El valor típico de pH del efluente es superior a 11,5 debido a la alcalinidad de los iones OH⁻ incluidos en Ca(OH)₂. En teoría, el ajuste del pH de un efluente de esta naturaleza se puede lograr ya sea mezclándolo, en canales abiertos o cubetas, con aguas no tratadas o naturales que contengan bicarbonato de calcio disuelto, o bien mediante una reacción con el gas que contiene CO₂ (por ejemplo, gas de combustión de unidades de energía), en columnas de ajuste del pH o mediante otros mecanismos de ajuste del pH, si hay disponibles soluciones ácidas o aguas residuales ácidas.

En la práctica, el ajuste del pH del agua residual del carbonato de sodio se logra normalmente mezclándolo con agua natural, de acuerdo con el siguiente mecanismo:



El agua residual se mezcla con el agua natural disponible (ya sean aguas de refrigeración, después de su uso, o aguas de superficie como ríos, canales, lagos, mares, aguas subterráneas, etc.) en una proporción típica entre agua natural y agua residual de 5 a 1 hasta 10 a 1. Las partículas de CaCO₃ formadas se vierten o se sedimentan en balsas, en lagos naturales o artificiales o en un canal de vía de agua reservado o estuario.

El tiempo de retención hidráulica, adecuado para la sedimentación en aguas en reposo, es normalmente de 6 a 8 horas. La separación periódica de partículas sedimentadas se consigue mediante dragado en aquellos casos en los que la velocidad del caudal existente no es suficiente para llevar las partículas en suspensión hasta las zonas de sedimentación (p. ej. el mar). Este método ofrece numerosas ventajas: el mecanismo de ajuste del pH es eficiente y fiable, no es necesario el consumo de reactivos adicionales, las partículas sedimentadas son inertes y, por último, no se necesita una mezcla compleja o equipo de decantación ni tampoco instrumentos o supervisión.

2.3.10.4 RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS

2.3.10.4.1 *CaCl₂ disuelto en el agua residual de la destilación*

La recuperación de CaCl₂, disuelto en agua residual procedente de la destilación, requiere una gran cantidad de energía, principalmente en forma de vapor, para poder concentrar la solución diluida en CaCl₂ sólido (véase la Sección 2.3.6.1). Además, el mercado para CaCl₂ es limitado. Por estas razones, el número de unidades de recuperación de CaCl₂, que operan en plantas de carbonato de sodio, ha ido disminuyendo progresivamente (véase también la Sección 7.11).

2.3.10.4.2 *Sólidos en suspensión en el agua residual de la destilación*

Se han realizado numerosos estudios para encontrar la forma de recuperar y reutilizar el material en suspensión procedente de la unidad de destilación.

La principal dificultad que se ha de superar es la separación del contenido de sal del material en las diferentes etapas de lavado. Estas operaciones pueden consumir una gran cantidad de agua dependiendo del contenido de cloruro necesario que posteriormente se va a verter como solución salina.

La segunda dificultad es secar el material, hasta un nivel de humedad residual aceptable, para su transporte y reutilización. Esto se puede lograr mediante la sedimentación por gravedad y la deshidratación, algo que requiere mucho tiempo, o mediante el secado en un horno rotario, lo que requiere una gran cantidad de energía.

Los costes asociados con la separación completa y el tratamiento (decantación, lavado y deshidratación) para la reutilización de sólidos en suspensión en el efluente de agua residual de una planta de carbonato de sodio son elevados. Actualmente resultan prohibitivos, en la mayoría de los casos, para su puesta en marcha total.

Se han hecho intentos para recuperar la fracción de sólidos gruesos en suspensión en el agua residual de destilación. La eficiencia para clarificar en hidroclícones es limitada debido a las restricciones funcionales (incrustaciones, obturación, erosión), y requiere un mantenimiento y lavados frecuentes.

El mayor tamaño del grano hace que la capacidad de deshidratación de la fracción obtenida sea más sencilla pero, si se tiene en cuenta que el contenido de cloruro restante se sitúa en un 15%, es necesario realizar un lavado preliminar a fin de permitir su reutilización o recuperación.

También se han de superar otros obstáculos como encontrar una aplicación comercial o útil para el material residual. Por lo general, muestra propiedades poco favorables para los trabajos de ingeniería civil o como material de construcción, debido a la presencia de cloruros residuales, el tamaño bajo de partículas, las características tixotrópicas del material y la variabilidad de su composición.

Se ha ido adquiriendo cierta experiencia práctica con diversas opciones de recuperación industrial como, por ejemplo, para mejora del suelo, fabricación de cemento, materia prima de yeso, relleno de hormigón, sin embargo, ninguna de estas opciones, a excepción de los modificadores de tierra, se ha aplicado plenamente a escala industrial. En este último caso, la deshidratación final se logra utilizando filtros prensa y el producto se puede utilizar sin su posterior secado.

2.3.10.4.3 *Producto de la purificación de salmuera*

Se han realizado varios intentos por recuperar la fracción de CaCO₃ procedente del efluente de la purificación de salmuera, pero siempre se ha tropezado con el problema de la necesidad de tratamiento del contenido de cloruro en el efluente y de las impurezas que permanecen después del tratamiento. El producto final no podría competir nunca con productos más puros que ya están disponibles en el mercado.

Existe cierta experiencia en aplicaciones agrícolas para suelos ácidos, con un contenido elevado de lodo, pero el uso de CaCO₃ recuperado se limita a suelos que muestran las características correspondientes.

Se debería señalar que los metales pesados, procedentes de la salmuera, pasan a los sólidos eliminados de la salmuera durante su purificación. Por consiguiente, cuando no hay aplicaciones finales viables para los sólidos procedentes de la purificación de salmuera, se tratan normalmente con otros sólidos que se originan en el proceso o bien, cuando las condiciones geológicas son favorables, se reinyectan de forma separada en los estratos salinos de donde se extrajo originalmente la sal.

2.3.11 Gestión de materiales sólidos

2.3.11.1 FINOS DE CALIZA

Dado que la composición de los finos de caliza es igual o similar a la caliza sin refinar, este material se puede utilizar sin restricciones en las obras de ingeniería civil y como material de relleno en carreteras, autopistas, presas, taludes y en la fabricación de cemento.

En algunas fábricas de carbonato de sodio ya existentes se utiliza fundamentalmente para fines internos (paredes de diques, carreteras para su uso en la cantera).

2.3.11.2 GRANDES BLOQUES DE CALIZA SIN REFINAR

La caliza sin refinar (o backstone) se puede reciclar en los hornos de cal para su reprocesado, mientras que la fracción más pequeña se muela y se introduce en la lechada de cal o se separa y se utiliza como acondicionador de suelo para la corrección del pH, como material de relleno en hormigón, como materia prima en la fabricación de cemento o material de relleno para la recuperación del paisaje en canteras. La caliza sin refinar también se puede utilizar como material de ingeniería para la construcción de diques para balsas de decantación.

Se requiere una etapa de molienda para ajustar la distribución granulométrica de la partícula que será lo más fina posible para el acondicionamiento del suelo, o lo más normal posible para añadirla al hormigón.

2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de proceso, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procesos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben tenerse en cuenta a la hora definir las MTD, y las técnicas de esta sección se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida de lo posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD.

Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 2.27.

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9 que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (consúltese el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 2.27: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo

2.4.1 Diseño integrado y funcionamiento de las plantas de carbonato de sodio

Descripción

Un diseño integrado de una planta de carbonato de sodio basada en el proceso Solvay, con la calidad exigida de equipamiento auxiliar y de reserva dentro de la instalación y de la caldera/instalación energética asociada al emplazamiento (véase también la Sección 2.4.2), permite un funcionamiento continuo a largo plazo de las plantas de carbonato de sodio, lo cual es una característica excepcional y distintiva de la industria de carbonato de sodio en Europa.

A diferencia de las instalaciones químicas inorgánicas – caracterizadas por medios similares tales como soluciones inorgánicas y salinas y que, por tanto, están sujetas a los problemas habituales originados por las incrustaciones del equipo y la cristalización de los medios del proceso en la instalación – que se cierran una o más veces al año, las plantas de carbonato de sodio mantienen un funcionamiento constante y continuo durante una serie de años antes de su parada para efectuar el mantenimiento proyectado.

Debido a la complejidad y a la inercia de una planta de carbonato de sodio, basada en el proceso Solvay, es fundamental un diseño minucioso para garantizar la necesaria flexibilidad funcional de la planta. De este modo se pueden desconectar unidades específicas mientras se mantiene el funcionamiento continuo y a largo plazo de la instalación y, por consiguiente, se reducen las pérdidas y las emisiones que originan los períodos de funcionamiento inestable (posteriores a la puesta en marcha hasta que se vuelve a lograr el funcionamiento constante). Cuando la flexibilidad funcional necesaria de la instalación no alcanza un nivel suficiente, es necesario un equipamiento auxiliar.

Los ejemplos de unidades de reserva, para una planta de carbonato de sodio en varias secciones del proceso, incluyen: hornos de cal, compresores de gas de CO₂, columnas de carbonación, filtros de bicarbonato y calcinadoras, así como calderas para suministrar constantemente vapor de acuerdo con los parámetros exigidos por el proceso de carbonato de sodio.

Ventajas medioambientales logradas

Eficiencia más elevada de energía y de materias primas e impacto reducido de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente – véanse la Sección 2.3 y la Tabla 2.11. Por ejemplo, las emisiones gaseosas de amoniaco generales y a largo plazo a un nivel por debajo de 1,5 kg de NH₃/tonelada de carbonato de sodio sólo se pueden lograr con estos períodos ampliados de funcionamiento constante. No obstante, en la industria del carbonato de sodio también se dispone de otros datos que señalan que existe la posibilidad de emisiones gaseosas registradas desde una fuente puntual de 0,06 kg de NH₃/tonelada de carbonato de sodio.

Efectos cruzados

No existen efectos negativos cruzados. Normalmente se dan efectos positivos sobre producción de residuos y utilización de energía.

Datos operativos

Los resultados habituales de la producción de carbonato de sodio son los indicados en la Sección 2.3 y en la Tabla 2.11. Se ha constatado que al menos una planta funcionó de forma continua durante muchos años antes de que se produjera su cierre proyectado.

Aplicabilidad

En principio, aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio de gran tamaño basadas en el proceso Solvay en las que la economía de escala caracteriza la producción de carbonato de sodio.

Economía

No hay datos disponibles pero la experiencia industrial obtenida a lo largo de los años ha demostrado que la inversión en equipamiento de reserva se ve compensada con un incremento de la producción, menores residuos y un mejor empleo de la energía.

Impulsores de la implementación

Mejoras en el uso de las materias primas y la energía, y en la reducción del impacto de la industria del carbonato de sodio en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Torrelavega, España.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Alemania, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [76, Unión de la Industria inorgánica, 1977].

2.4.2 Conversión de energía de combustibles primarios

Descripción

El proceso Solvay requiere grandes cantidades de vapor y gran cantidad de ese vapor se emplea a baja presión. Por consiguiente, dentro de una planta de carbonato de sodio se puede incluir un sistema de generación de electricidad reduciendo la presión del vapor en una serie de turbogeneradores. De este modo, la electricidad se produce con una “cogeneración” de vapor en unidades de calor y energía combinados (CHP), a un nivel de eficiencia muy elevado, dado que todo el vapor que sale de las turbinas se emplea en el proceso (véase también la Sección 2.3.7.1). La posibilidad de utilizar grandes cantidades de vapor producido, especialmente con un contenido bajo de energía, convierte a la industria del carbonato de sodio en un sector ideal para instalar sistemas de cogeneración. En algunos emplazamientos de carbonato de sodio se han instalado unidades de cogeneración, preferentemente con turbinas de gas. A su vez, esto permite incrementar la eficiencia energética general de la producción de carbonato de sodio.

Las tres características principales que se citan a continuación son especialmente importantes para la industria del carbonato de sodio:

- demanda de distintas formas de energía en el proceso Solvay, incluida la demanda de vapor a distintos niveles de presión, con un requisito muy alto de condensación de vapor, totalmente acorde con la idea estratégica de cogeneración;
- producción de carbonato de sodio a gran escala que permita además el uso de la economía de escala en los sistemas de cogeneración asociados;
- elevado factor de puesta en servicio de las plantas de carbonato de sodio, que favorece las aplicaciones de los sistemas de cogeneración más modernos y fiables y justifica la inversión en dichos sistemas.

Las características mencionadas más arriba justifican las aplicaciones de las unidades de cogeneración en la industria del carbonato de sodio, independientemente de la fuente de energía primaria (p. ej. carbón frente a gas natural) utilizada para la cogeneración de vapor y electricidad.

Ventajas medioambientales logradas

Mayor eficiencia energética en la conversión de los combustibles primarios utilizados en las unidades de cogeneración asociadas a las plantas de carbonato de sodio. Esto permite una reducción de las emisiones de CO₂ y SO_x en el emplazamiento. La elevada fiabilidad del suministro de vapor y energía de la unidad de cogeneración en el emplazamiento permite un funcionamiento constante y continuo de la instalación de sodio que, a su vez, reduce las emisiones producidas por el procedimiento de carbonato de sodio.

Efectos cruzados

No existen efectos negativos cruzados. Se dan efectos positivos en la eficiencia energética general en el emplazamiento, en concreto, cuando la unidad de cogeneración se basa en gas natural y utiliza uno o varios turbogeneradores de gas eficientes.

Datos operativos

Se alcanzan niveles de eficiencia cercanos al 90% dado que casi todo el vapor que sale de las turbinas se utiliza en el proceso.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio de gran tamaño basadas en el proceso Solvay en las que se tiene fácil acceso a la red de gas natural y, sobre todo, en las que la integración de la planta de carbonato de sodio con el sistema de cogeneración asociado utiliza la economía de escala – véase también la Sección 2.4.1 más arriba. No obstante, tal y como se muestra en el ejemplo de Austria, también existen plantas de carbonato de sodio que operan con un sistema de cogeneración calentado por carbón. La cogeneración de energía en la Unión Europea también deriva de la Directiva del Consejo 2004/8/CE, del 11 de febrero de 2004, relativa al fomento de la cogeneración sobre la base de la demanda de

calor útil en el mercado energético interno. En este caso la industria del carbonato de sodio es una de las mejores áreas en la industria química para combinar calor y energía (cogeneración).

Economía

Una comparativa general de la energía primaria necesaria para una planta de carbonato de sodio, que utiliza una unidad de cogeneración, frente a la energía que se requiere para la producción de vapor y electricidad por separado (en una central clásica que emplea carbón para la electricidad y calderas para el vapor) señala que es posible lograr hasta un ahorro del 30% con la cogeneración de calor y potencia basada en gas. Además, las emisiones de CO₂, SOx y NOx se reducen considerablemente de forma global [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Impulsores de la implementación

- reducción del coste de producción del carbonato de sodio;
- mejoras en la eficiencia energética en un complejo de carbonato de sodio;
- impacto reducido de la industria del carbonato de sodio en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Torrelavega, España.

Se ha constatado que en varias plantas de carbonato de sodio de la Europa de los 25 se aplica la integración de las plantas de carbonato de sodio con unidades de cogeneración.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [86, El Consejo de la UE, 2004]. Véase también el BREF sobre Grandes instalaciones de combustión (LCP).

2.4.3 Optimización del proceso de carbonato de sodio para evitar emisiones excesivas de CO₂

Descripción

Todas las actividades industriales que mediante combustión emplean de forma irreversible recursos naturales, que contienen iones carbonato (CO₃²⁻) tales como la caliza y en las que se desprende dióxido de carbono, contribuyen a aumentar la concentración de CO₂ en la atmósfera y al cambio climático.

La fabricación de carbonato de sodio por el proceso Solvay (que requiere asimismo quemar caliza para producir la cal necesaria para la producción de carbonato de sodio) también pertenece a este grupo de actividades industriales.

No obstante, cabe señalar que las emisiones de CO₂ procedentes del proceso de fabricación de carbonato de sodio son relativamente moderadas. Por ejemplo,

- el gas CO₂ procedente de la calcinación de caliza se utiliza fundamentalmente en el proceso de fabricación de carbonato de sodio. Cada tonelada de carbonato de sodio contiene aproximadamente 415 kg de CO₂, lo que representa más de 3 millones de toneladas de CO₂ al año para la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25;
- parte del CO₂ (que de otro modo se emitiría a la atmósfera) se puede utilizar de nuevo en la producción de bicarbonato de sodio refinado, habitualmente asociado a la industria del carbonato de sodio. Actualmente se captura cerca de 170 kt de CO₂ al año en la producción de bicarbonato de sodio en el ámbito regional de la Europa de los 25. La capacidad actual de NaHCO₃ combinada es de aproximadamente 650 kt al año (véase la Sección 2.3.6.2);
- únicamente se emite a la atmósfera el excedente de CO₂, en total dentro de un intervalo máximo de 200 – 400 kg/t de carbonato de sodio (véase Tabla 2.11).

Por otro lado, está claro que el carbonato de sodio no se puede considerar un colector final de CO₂, dado que la mayor parte del CO₂ se vuelve a emitir en los sectores derivados (p. ej. la industria del vidrio) en los que el carbonato de sodio se utiliza para proporcionar nuevos productos con un valor añadido. Y aunque las emisiones de CO₂ en las etapas posteriores no se pueden atribuir a la fabricación de carbonato de sodio – una actividad industrial que hace referencia directa al apartado 4.2.d de la Directiva IPPC – a fin de analizar la protección del medio ambiente de forma íntegra es necesario centrarse en optimizar el proceso del carbonato de sodio, y así evitar las emisiones de CO₂ excesivas procedentes de la propia planta de carbonato de sodio.

Ventajas medioambientales logradas

A pesar de las emisiones netas totales de CO₂ generadas en el proceso de carbonato de sodio (que en total se hallan dentro de un intervalo máximo de 200 – 400 kg/t de carbonato de sodio), en términos global se pueden evitar las emisiones de CO₂ importantes mediante la optimización del proceso de carbonato de sodio (y, únicamente en términos locales o regionales, mediante la integración de la producción de carbonato de sodio en la producción de bicarbonato de sodio refinado).

Cada tonelada con un nivel excesivo de emisiones de CO₂ a la atmósfera que se pueda evitar, contribuye positivamente a ralentizar el proceso de agotamiento de los recursos naturales (caliza) y a mitigar el cambio climático global.

Efectos cruzados

No se han constatado efectos negativos cruzados.

Datos operativos

Para ilustrar el ciclo de recuperación de CO₂ (CO₂ tanto de la sección del horno de cal como de la sección de calcinación) véase la Figura 2.2.

Uno de los conceptos clave del proceso Solvay es el uso cautivo de CO₂ y cal en las etapas posteriores del proceso, a fin de mantener una eficiencia elevada de los materiales en el proceso y evitar un exceso de emisiones de CO₂ procedentes de la planta de carbonato de sodio. Para ello se necesita un flujo estable y muy equilibrado del gas de CO₂ concentrado dentro del denominado “ciclo de recuperación del CO₂” – un circuito cerrado esencial en el proceso.

Además de mantener el flujo estable de gas de CO₂ necesario y una elevada flexibilidad funcional entre, por un lado, la sección del horno de cal (habitualmente varios hornos están en funcionamiento) y, por otro lado, la calcinación de la sección de bicarbonato crudo (habitualmente varias calcinadoras están en funcionamiento), y posteriormente a través de la sección de comprensión de gas de CO₂ (habitualmente varios turbocompresores se alimentan con gas de CO₂ lavado y enfriado), hasta la sección de carbonación (de nuevo varias columnas de carbonación están en funcionamiento), es posible la optimización directa del proceso en varias secciones de la instalación en lo que respecta a la reducción de la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera.

Esto corresponde, en concreto, a la calcinación de caliza y a los parámetros funcionales mantenidos en esta etapa del proceso incluyendo un perfil de temperatura en el horno lo más estrecho posible y un excedente de aire lo más pequeño posible para alcanzar una concentración elevada de gas de CO₂ (véanse las Secciones 2.2.1.2.2, 2.3.8.1 y 2.4.4), la selección de caliza con la calidad óptima (véase la Sección 2.2.2.2 y 2.4.7.1) y de combustible – habitualmente coque (véase la Sección 2.2.2.3), así como para mantener unos parámetros de proceso óptimos durante la carbonación de la salmuera amoniacal (véanse las Secciones 2.2.1.2.4, 2.3.8.2, y 9.2.2.) y la calcinación de bicarbonato crudo (véase la Sección 2.2.1.2.6).

Además de todo lo anterior, si las condiciones del mercado lo permiten, un nivel incrementado de integración de las plantas de carbonato de sodio en instalaciones de bicarbonato de sodio refinado (véase la Sección 2.3.6.2) puede beneficiar de forma positiva al funcionamiento de ambas instalaciones a fin de evitar emisiones de CO₂ excesivas procedentes del proceso de carbonato de sodio.

Aplicabilidad

La optimización del proceso para reducir las emisiones de CO₂ es, en cierta medida, aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25. Esta técnica se aplica de forma generalizada en la industria de la Europa de los 25.

Economía

Habida cuenta de las tendencias actuales, con respecto a los precios de CO₂ en el mercado de emisiones en Europa, cada tonelada de emisiones de CO₂ que no llega a la atmósfera puede tener un valor aproximado de entre 20 y 33 euros/tonelada (información de septiembre de 2005). Para una planta de carbonato de sodio habitual de 500 kt con emisiones de 100 kg de CO₂/tonelada de carbonato de sodio y un menor precio de las emisiones de CO₂ de 20 euros/tonelada, los beneficios brutos ascenderían a aproximadamente 1 millón de euros al año.

Impulsores de la implementación

La optimización del proceso de carbonato de sodio, además de atenuar el cambio climático con respecto a las emisiones de CO₂ reducidas, provoca un descenso directo del coste de fabricación de la producción de carbonato de sodio.

Ejemplo de plantas

Para optimizar el proceso de carbonato de sodio dentro de la planta de carbonato de sodio e integrar la planta de carbonato de sodio en la planta de bicarbonato de sodio refinado:

Planta de carbonato de sodio de Torrelavega, España.

Planta de carbonato de sodio de Dombasle, Francia.

Planta de carbonato de sodio de Rosignano, Italia.

Planta de carbonato de sodio de Winnington, Reino Unido.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [76, Asociación de la Industria Inorgánica, 1977], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.4 Horno de eje vertical para la producción de gas de CO₂ concentrado y cal reactiva

Descripción

La descomposición de caliza para la fabricación de carbonato de sodio impone una serie de restricciones sobre el tipo y el diseño de los hornos que se pueden utilizar para calcinar la cal. Estas restricciones incluyen:

- máxima concentración de CO₂ en un gas (>40%);
- suministro suficiente de CO₂ que permita un excedente superior a la cantidad estequiométrica para la reacción de la producción de carbonato. Este excedente se deriva de la fuente de energía;

- elevado rendimiento para la cal reactiva, uno de los parámetros más importantes a la hora de calcinar la cal. Es fundamental para lograr unos resultados generales óptimos del proceso Solvay;
- máxima eficiencia térmica del proceso de calcinación de la caliza;
- capacidad para aceptar una amplia distribución granulométrica de caliza con el fin de minimizar cualquier procesado de la caliza que pueda evitarse y las pérdidas en la etapa de extracción;
- gran capacidad de la unidad teniendo en cuenta las toneladas de caliza que se van a tratar.

A la hora de analizar los tipos de horno estándar disponibles tales como el horno de eje vertical, rotatorio, anular o de Maerz, que emplean como combustible el coque, el fueloil o el gas natural, se puede determinar que el horno de eje vertical alimentado con coque, representa la mejor opción para la industria del carbonato de sodio y satisface las restricciones indicadas más arriba (véase también BREF sobre la Industria de fabricación de cal y cemento).

Un horno de eje vertical permite:

- lograr la concentración de gas entre un 36 y un 42% de CO₂. Los otros hornos sólo pueden ofrecer un gas dentro del intervalo entre 25 y 32% de CO₂;
- producir una cantidad extra de CO₂ (además de aquella derivada de la descomposición de caliza) mediante la combustión de coque. Esta cantidad es suficiente para alimentar una planta de carbonato de sodio y, posiblemente, también a una planta asociada de bicarbonato de sodio refinado, si esta última forma parte del complejo de carbonato de sodio integrado (véanse Figura 1.15, Sección 2.5 y Figura 2.3);
- obtener un elevado rendimiento a la cal reactiva, uno de los factores clave para reducir la cantidad de cal muerta en las etapas posteriores del acabado de la etapa del proceso de cal lo que, a su vez, ayudará a disminuir la cantidad de sólidos en suspensión en el agua residual procedente de la unidad de destilación (véanse Figura 2.2 y la Sección 2.4.7.1);
- lograr la máxima eficiencia térmica compatible con los requisitos arriba indicados. Las otras soluciones cuentan con una demanda energética de hasta un 52% más que en un horno de eje vertical;
- utilizar una gama más amplia de granos de caliza. Los tipos de hornos restantes requieren una caliza con una distribución de partículas más estrecha y un nivel de caliza superior. Esto deriva en cantidades mayores de finos rechazados y un uso menos eficiente de los recursos naturales;
- el diseño y el funcionamiento del horno de eje vertical ofrece también la ventaja de que dispone de una capacidad de gas de reserva de varias horas sin que se pierda el control del horno. Esto resulta muy importante para un funcionamiento flexible y continuo de las unidades de carbonato de sodio en las

etapas posteriores sin que sea necesario instalar un almacenamiento de reserva de gran capacidad para compensar el gas de CO₂.

Ventajas medioambientales logradas

Una mayor concentración de CO₂ en el gas del horno de cal. Esto es esencial para mantener un nivel alto del material y de la eficiencia energética en el proceso de carbonato de sodio. A medida que se incrementa la productividad del proceso, disminuye el impacto medioambiental de la producción de carbonato de sodio. Se puede lograr una elevada eficiencia energética, mayor producción de CO₂ y mayor flexibilidad de la planta de carbonato de sodio.

Efectos cruzados

No se asocian efectos colaterales o inconvenientes a la hora de aplicar esta técnica.

Datos operativos

Los hornos de eje vertical con distintos niveles de capacidad operan en las plantas de carbonato de sodio de la Europa de los 25. Se caracterizan por distintas vidas útiles, tienen diferentes especificaciones técnicas garantizadas originalmente por los proveedores y, por tanto, requieren procedimientos de mantenimiento distintos.

Por término medio, se producen unos 590 – 900 kg de cal calcinada por una tonelada de carbonato de sodio. La intensidad energética en la sección del horno de cal de una planta de carbonato de sodio típica asciende a aproximadamente 2,2 – 2,8 GJ/tonelada de carbonato de sodio (véanse la Tabla 2.11 y la Tabla 2.22), equivalente a cerca de 2,4 – 3,1 GJ/ tonelada de cal calcinada cruda.

El objetivo es lograr una concentración elevada del gas en torno al 40 – 42% de CO₂ y un elevado rendimiento para la cal reactiva.

Los niveles de emisión de la sección del horno de cal se sitúan en torno a 200 – 300 kg de CO₂/tonelada de carbonato de sodio producido (véase la Sección 2.3.8.1.1).

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio que operan en la Europa de los 25 (así como a todas las plantas de carbonato de sodio en todo el mundo que emplean el proceso Solvay de carbonato de sodio).

Economía

No hay datos disponibles.

Impulsores de la implementación

Mejora de la productividad, flexibilidad y eficiencia del material y de la energía de la planta de carbonato de sodio y, por tanto, reducción del impacto del proceso de carbonato de sodio en el medio ambiente (emisiones líquidas y gaseosas y residuos sólidos).

Ejemplo de plantas

Todos los productores de carbonato de sodio de la Europa de los 25 utilizan normalmente hornos de eje vertical.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Véase también el BREF sobre Industrias de fabricación de cemento y cal (hornos de eje vertical empleados en otras industrias).

2.4.5 Centrifugación de bicarbonato de sodio crudo – ahorro energético

Descripción

La técnica disponible para el ahorro energético en el proceso (véase la Sección 2.3.7.2) consiste en reducir el contenido de agua en el bicarbonato de sodio crudo mediante su centrifugación antes de la sección de calcinación a fin de minimizar los requisitos energéticos para su descomposición.

El bicarbonato de sodio crudo, precipitado en la sección de carbonación, se alimenta en la sección de filtración para separar los cristales de bicarbonato. En la industria europea del carbonato de sodio se utilizan preferiblemente filtros de vacío de bicarbonato rotatorios o de correa debido a las distintas características (tamaño, forma) de los cristales de bicarbonato y al elevado volumen de producción hallado durante el procedimiento de carbonato de sodio. Tras la filtración, el contenido de agua en el bicarbonato de sodio crudo varía habitualmente entre el 15 y el 19% de H₂O, siendo el valor más bajo el objetivo que se pretende.

Cuanto mayor es el contenido de agua en la torta de filtro, menor es la eficiencia general del procedimiento y mayores son los requisitos energéticos en la siguiente sección de calcinación del bicarbonato de sodio, donde el bicarbonato de sodio húmedo se convierte en carbonato de sodio seco calcinado.

El contenido de agua en el bicarbonato crudo separado se puede reducir de forma sustancial utilizando la centrifugación. Posteriormente está más seco, es decir, 12 – 14% de contenido de H₂O, o quizás menos, dependiendo de si se aplica un sistema para la sedimentación de los cristales de bicarbonato antes de la centrifugación. La reducción del contenido de agua en el bicarbonato crudo mediante

la centrifugación permitiría reducir la energía necesaria para su descomposición en la sección de calcinación de la etapa posterior.

La centrifugación del bicarbonato crudo ahorra energía reduciendo la humedad de la torta (en 5 a 6 puntos). No obstante, en esta opción se han de tener en cuenta los siguientes aspectos:

- la calidad de los cristales de bicarbonato es mucho más importante en las centrifugadoras que en los filtros de tambor o de correa para garantizar una buena capacidad de filtración (y la calidad de la suspensión del bicarbonato puede variar con el tiempo) ;
- la calidad de los cristales no es tan importante si la centrifugación es la segunda etapa de la filtración (tras la filtración de tambor o de correa);
- los costes de inversión y de funcionamiento de las centrifugadoras son relativamente elevados.

Ventajas medioambientales logradas

Ahorro energético que se genera directamente de los requisitos de vapor reducido en la sección de calcinación del bicarbonato de sodio, del menor uso de combustible y de las emisiones más bajas de CO₂, SOx y NOx en la planta energética/caldera asociada.

Efectos cruzados

Pueden surgir ciertos inconvenientes debido a la necesidad de aplicar el control continuo y estricto de los parámetros de proceso en la sección de carbonación de las etapas anteriores, a fin de garantizar que las características de los cristales de bicarbonato de sodio sean adecuadas para la centrifugación. Se requiere energía adicional para centrifugar la suspensión del bicarbonato crudo.

Datos operativos

La centrifugación es una operación muy conocida que se aplica en toda la industria química a escala industrial. En la Europa de los 25, dos productores polacos utilizan esta técnica, principalmente para incrementar la capacidad de calcinación. Tal y como reivindicaron los productores japoneses de carbonato de sodio, los cristales de bicarbonato de sodio obtenidos en las etapas anteriores de los saturadores modificados (véase la Sección 9.2) son adecuados para la centrifugación continua, y el contenido de agua de los cristales se reduce en cerca del 30% en comparación con el sistema convencional.

Aplicabilidad

Aplicable, en principio, a todas las plantas de carbonato de sodio, dependiendo de la configuración de la instalación, el diseño del equipo y la disponibilidad del espacio.

La efectividad de la centrifugación, al reducir el contenido de agua antes de la calcinación, depende de la forma y del tamaño de los cristales formados en las etapas anteriores de carbonación. Por consiguiente, es necesario analizar este técnica conjuntamente con las mejoras aplicables a la etapa de carbonación (véase la Sección 9.2), especialmente cuando las centrifugadoras son la primera etapa de filtración.

Economía

Se constató que el consumo energético en la sección posterior de calcinación del bicarbonato de sodio – uno de los principales requisitos energéticos en la producción de carbonato de sodio – se había reducido en cerca del 10%.

En cualquier caso, la instalación de centrifugadoras debería ser el resultado del análisis de costes-beneficios dado que las conclusiones podrían depender de forma sustancial tanto de la situación local como del tipo de planta de carbonato de sodio en cuestión (una instalación nueva o ya existente).

Impulsores de la implementación

Mejora de la eficiencia energética general en el proceso de carbonato de sodio y reducción del coste de la producción de carbonato de sodio.

Ejemplo de plantas

Plantas de carbonato de sodio en Inowroclaw y Janikowo, Polonia.

Documentación de referencia

[91, Takuji Miyata, 1983], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.6 Recuperación de amoniaco en la sección de destilación

Descripción

En el proceso Solvay de carbonato de sodio, el amoniaco es, en principio, una ayuda para la reacción que circula dentro del proceso (véase la Figura 2.2). En el circuito cerrado del proceso de recuperación de amoniaco circula un máximo de aproximadamente 0,5 toneladas por tonelada de carbonato de sodio, mientras que la entrada externa de amoniaco gira en torno a los 0,8 – 2,1 kg de NH₃ por tonelada de carbonato de sodio producido (véase la Tabla 2.11).

La eficiencia de la recuperación de amoniaco es superior al 99,5% para un circuito cerrado de reciclado de amoniaco (véase la Sección 2.2.1.2.7 más arriba). Esto se debe a la eficiente recuperación del amoniaco en la sección de destilación. Su resultado es fundamental para reducir el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente.

Tal y como se describe en la Sección 2.2.1.2.7, la destilación es la técnica de reducción primaria para la recuperación y para la recirculación de amoniaco dentro del proceso. La extracción por vapor de amoniaco gaseoso de la solución, que utiliza vapor a baja presión, contribuye de forma positiva al uso racional de la energía y favorece la aplicación del concepto de cogeneración en las plantas de carbonato de sodio (véanse las Secciones 2.3.9 y 2.4.2 y 2.4.2).

Cuando la sección de destilación se opera adecuadamente, las pérdidas de amoniaco en el agua residual en la salida de destilación se sitúan entre 0,23 y 1,55 kg de N-NH₃/t de carbonato de sodio, equivalente a aproximadamente 0,3 – 1,9 kg de NH₃ por tonelada de carbonato de sodio (véanse la Tabla 2.11, la Tabla 2.13. y las Secciones 2.3.8.2, 2.3.8.3 y 2.3.9.1). Al mismo tiempo, la cantidad de agua residual de la unidad de destilación no debería superar el intervalo operativo de 8,5 - 10,7 m³ por tonelada de carbonato de sodio (véase la Tabla 2.13).

Además de la cantidad de vapor utilizado y las pérdidas de amoniaco en el efluente líquido, que son los principales indicadores de que la unidad de destilación funciona correctamente, se necesita mantener la cantidad de agua residual indicada arriba de acuerdo con los balances de calor y masa adoptados para el proceso Solvay.

En la Sección 2.4.7 más abajo se abordan por separado las medidas para reducir el impacto de las aguas residuales en el medio ambiente, en concreto, con respecto a los sólidos en suspensión y a los metales pesados vertidos con efluentes líquidos.

Ventajas medioambientales logradas

Elevada eficiencia de la recuperación de amoniaco en la unidad de destilación con el reciclado del amoniaco gaseoso hasta la unidad de absorción de amoniaco en la etapa anterior (donde se absorbe en la salmuera).

El funcionamiento eficiente de la unidad de destilación es esencial para maximizar la recuperación de amoniaco dentro del proceso de carbonato de sodio y minimizar el impacto de los efluentes líquidos procedentes de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente (aguas residuales).

En concreto, la composición (incluidos los sólidos en suspensión) y la cantidad de aguas residuales que abandonan la unidad de destilación (véase la Tabla 2.13) son muy importantes para el tratamiento de seguimiento (separación de sólido y líquido) del agua residual que abandona la unidad de destilación, y para el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente (véanse las Secciones 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10 más arriba y la Sección 2.4.7 más abajo).

Efectos cruzados

Cuanto mayor es la cantidad de vapor utilizada, menor es la concentración de amoniaco en el líquido que abandona el destilador. Sin embargo, el incremento de la energía empleada para la generación de vapor aumenta la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera durante la generación de vapor. Por tanto, es importante

que en cada caso se valore la optimización técnica, económica y medioambiental así como las condiciones locales en las que opera una planta de carbonato de sodio concreta.

Datos operativos

Véanse la Tabla 2.13, las Secciones 2.3.9 y 2.3.10 más arriba y la Sección 2.4.7 más abajo.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio que operan en la Europa de los 25 (así como a todas las plantas de carbonato de sodio en todo el mundo que utilizan el proceso Solvay de carbonato de sodio).

Economía

Los costes de recuperación de amoniaco están relacionados con los costes de vapor y cal así como con el coste de capital destinado a la construcción de una unidad de destilación determinada.

Tal y como se indica más arriba, cuando la sección de destilación se opera adecuadamente, las pérdidas de amoniaco se pueden mantener en promedio anual de tan solo 0,23 – 1,55 kg de N-NH₃/t de carbonato de sodio. Con un equipo moderno y adecuado en la actualidad se pueden lograr pérdidas de amoniaco en el agua residual procedente de la unidad de destilación inferior a 0,9 kg de N-NH₃/t de carbonato de sodio. Cabe señalar, no obstante, que es posible que no se puedan obtener estas condiciones en equipos más antiguos.

Por consiguiente, es importante analizar cada uno de los casos en detalle teniendo en cuenta el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente de una planta de carbonato de sodio concreta y si es factible reemplazar el equipo en la unidad de destilación.

Impulsores de la implementación

Reducir el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente. Véanse la Tabla 2.11, la Tabla 2.13, las Secciones 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10, 2.4.2 y la Sección 2.4.7.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Torrelavega, España.

Planta de carbonato de sodio de Bernburg, Alemania.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [45, UBA - Alemania, 2001], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [86, El Consejo de la UE, 2004], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Véanse también los BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW), MON, WT y MTWR.

2.4.7 Gestión de las aguas residuales procedentes de la producción de carbonato de sodio

De la información incluida en las Secciones 2.2.2, 2.3.4, 2.3.9 y 2.3.10 y en la Figura 24 más abajo, se puede deducir que existen distintas rutas para reducir el impacto de las aguas residuales procedentes de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente. En estos procesos se hace hincapié en la elevada calidad de las materias primas (fundamentalmente caliza, pero también salmuera y coque), y en el tratamiento y la eliminación de las aguas residuales de la producción de carbonato de sodio.

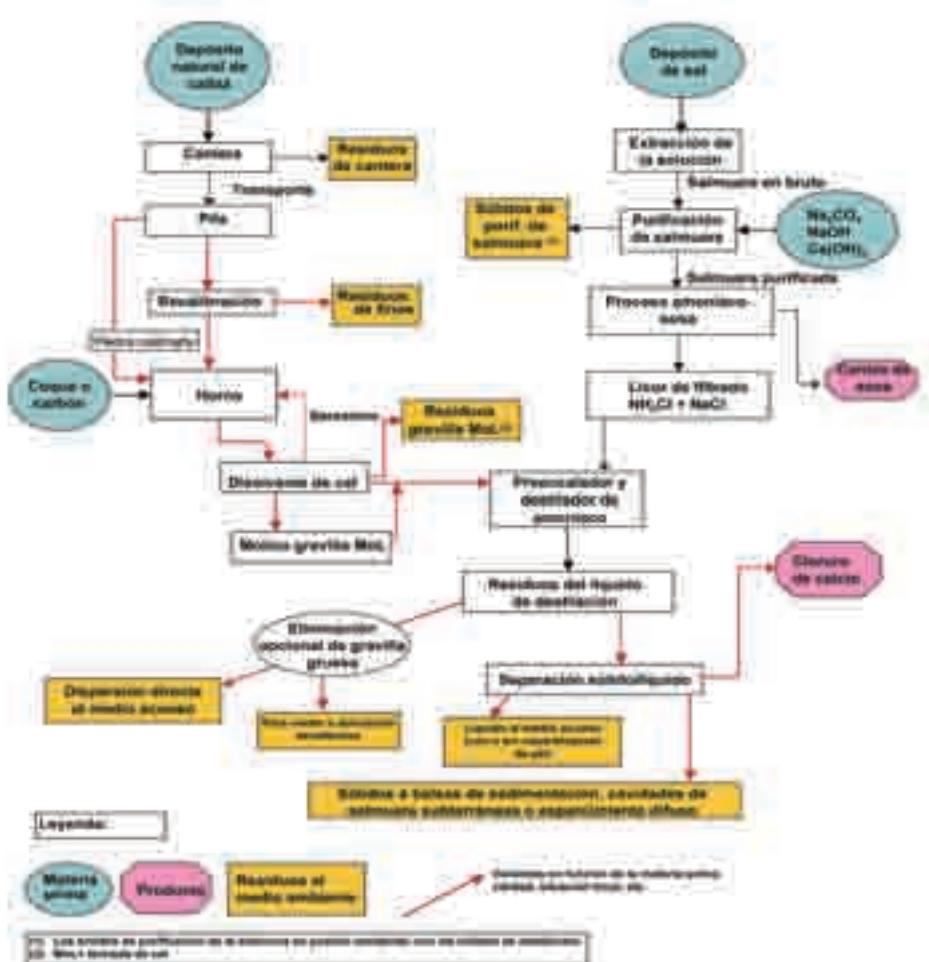


Figura 2.4: Interrelaciones entre materias primas, productos y residuos en la producción de carbonato de sodio
[108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Tal y como se indica en la Sección 2.3.10, las aguas residuales de la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25 se caracterizan por lo siguiente:

- se vierten directamente al medio acuático en dispersión total – véase la Sección 2.3.10.1.1 sobre emisarios submarinos – y la Sección 2.3.10.1.2 sobre vertidos a lagos y ríos;
- pasan a través de balsas de decantación (sedimentación de sólidos) y posiblemente, a través de cubetas de nivelación y, posteriormente, se vierten al medio acuático – véase la Sección 2.3.10.2 sobre deposición o dispersión, en concreto, la Sección 2.3.10.2.1 sobre balsas de decantación y la Sección 2.3.10.3.1 sobre el concepto de compensación en cubetas de modulación;
- se vierten una vez que se eliminan los sólidos y pasan a las minas de salmuera subterráneas – véase la Sección 2.3.10.2.2 sobre deposición o dispersión – eliminación subterránea.

El balance de masas del proceso Solvay señala que el contenido de sólidos en suspensión en las aguas residuales está fundamentalmente relacionado con el contenido de CaCO_3 de la caliza. Además, el contenido de metales pesados de las materias primas se transportará a lo largo del proceso de producción hasta las aguas residuales vertidas desde la unidad de destilación.

Por tanto, hay una serie de técnicas que pueden emplearse para reducir el impacto de los vertidos de aguas residuales al medio acuático.

2.4.7.1 SELECCIÓN DE CALIZA, SALMUERA Y COQUE CON LA CALIDAD ADECUADA

Descripción

La calidad de las materias primas básicas (caliza, salmuera y coque) desempeña un papel esencial en la producción de carbonato de sodio y en su impacto en el medio ambiente. En este caso es especialmente importante la calidad de la caliza disponible para la producción de carbonato de sodio, tanto en lo que respecta al contenido de CaCO_3 como a la pureza de la caliza y, sobre todo, en lo que atañe a las trazas de metales pesados. Las propiedades de combustión adecuadas de la caliza son también muy relevantes por ser un requisito previo para obtener un buen rendimiento de la cal reactiva, utilizada en las etapas posteriores del proceso (véanse las Secciones 2.2.2.2 y 2.4.4 más arriba).

Los sólidos en suspensión en las aguas residuales proceden de la cal (obtenida en el proceso de la caliza), los sulfatos de la salmuera y el carbonato de calcio que se formó en el proceso. La carga de sólidos en suspensión en las aguas residuales procedentes de la destilación se sitúa dentro del intervalo de 90 kg/tonelada (mejor caso) a 700 kg/tonelada de carbonato de sodio producido (peor caso), que hace referencia tanto al nivel constatado de calidad de la caliza como a los parámetros

del proceso mantenidos en las unidades de calcinación de la caliza y en las de apagado de la cal (véanse las Secciones 2.2.2.2. y 2.4.4. más arriba y “Datos operativos” más abajo).

Los metales pesados proceden principalmente de las impurezas presentes en las calizas utilizadas en el proceso Solvay para la producción de CO₂ y cal. Aunque no existe correlación entre el contenido de CaCO₃ y el contenido de metales pesados en las calizas, se ha constatado que si en la caliza está presente cierta carga de masa de metales pesados, también estará presente en los vertidos de aguas residuales procedentes de la destilación.

Ventajas medioambientales logradas

Cuanto más puras y más reactivas son las materias primas, menor es el impacto global de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente, en concreto, en lo que respecta a las aguas residuales procedentes de la destilación y a la carga de sólidos en suspensión y metales pesados incluidos en las aguas residuales.

Cabe señalar que el contenido de CaCO₃ en la caliza varía de 84 a 99%. Esta variación provoca una proporción de 1 a 16 en el contenido no convertible de la caliza y por tanto, junto con la reactividad adecuada de la caliza, es extremadamente importante para reducir el impacto medioambiental y las ventajas medioambientales logradas, tanto dentro de la planta como fuera de la planta de carbonato de sodio.

Efectos cruzados

Además de los costes adicionales por el transporte de materias primas desde fuentes más lejanas (consumo de energía adicional e impacto medioambiental asociado), en aquellos casos en los que no están disponibles localmente las materias primas con una calidad adecuada, no se asocian efectos secundarios o desventajas a la hora de aplicar esta técnica.

Cuanto más puro y más reactivo es el flujo en las etapas iniciales de las materias primas en una planta de carbonato de sodio determinada, menos materia prima es necesaria para obtener la misma cantidad de carbonato de sodio y menores cantidades de residuos se producen.

Datos operativos

Para más información véanse las Secciones 2.2.2, 2.2.4, 2.3.4, 2.3.5, 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11 y 2.4.4 más arriba.

Tomando como base los últimos análisis realizados en más de 20 canteras de caliza europeas, en la Tabla 2.7 más arriba se pueden observar los datos de la composición media y el contenido de los metales pesados en nueve de las calizas utilizadas en la producción de carbonato de sodio en la Europa de los 25.

En la Sección 2.2.2 más arriba también se incluyen los datos relativos a la calidad de la salmuera y del coque empleados en la producción de carbonato de sodio pero en este caso no es necesario repetir dichos datos.

No obstante, cabe señalar que cuanto más pura y más reactiva es la caliza, mayor es la eficiencia general del material y de la energía del proceso de carbonato de sodio, menor es la cantidad de cal muerta y menor la carga de sólidos en suspensión en las aguas residuales vertidas de la unidad de destilación (véase la Sección 2.4.4 más arriba).

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25. Se han constatado dos casos en los que las plantas de carbonato de sodio ya existentes en la Unión Europea han cambiado bien a otras calizas o bien han tenido en cuenta la posibilidad de cambiar a calizas de calidad superior. Otra instalación cambió su depósito de caliza sólo porque se había agotado la anterior cantera de caliza.

Economía

No se dispone de datos detallados aparte de los datos generales de una planta de carbonato de sodio que aún no son públicos. Por tanto, es difícil evaluar todos los materiales sólidos recuperados.

Cuanto más pura y más reactiva es la caliza, menores son las cantidades de residuos sólidos que se han de eliminar. De este modo, se logran reducir los costes destinados a la eliminación. El aumento de los costes en el transporte de materias primas (principalmente caliza transportada desde fuentes más lejanas) tendrá un efecto negativo en este caso. Por otro lado, cuanto más pura es la caliza, menos material se ha de transportar, lo que reduce algunos de los costes extras por transporte.

También hay que señalar que la mayoría de las plantas de carbonato de sodio que tienen su propio terreno e instalaciones para extraer las materias primas no pueden desecharlas sin que esto interfiera en su viabilidad económica. Por tanto, sería necesario un estudio de viabilidad detallado en cada caso con un complejo análisis de costes-beneficios antes de tomar cualquier decisión estratégica relativa a los cambios sobre la base de las materias primas para la producción de carbonato de sodio – véase también la Sección 2.2.2.2 más arriba.

Impulsores de la implementación

Reducción sustancial de impacto medioambiental por la producción de carbonato de sodio y mejora general de la eficiencia del proceso Solvay.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Rheinberg, Alemania.

Planta de carbonato de sodio de Delfzijl, Países Bajos.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Alemania, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.4.7.2 DISPERSIÓN TOTAL DE LAS AGUAS RESIDUALES A TRAVÉS DE EMISARIOS SUBMARINOS EXTENDIDOS

Descripción

Se puede emplear la dispersión total de las aguas residuales en un emisario submarino extendido cuando una instalación se encuentra cerca del mar. El punto de descarga se localiza como tal para garantizar que las corrientes naturales dispersan las aguas residuales en las profundidades y que no vuelven a la orilla debido a la acción de las mareas o las tormentas. Además de los cálculos hidráulicos, el diseño del difusor de los emisarios submarinos requiere un estudio detallado del medio receptor para establecer las coordenadas del punto de descarga con el fin de garantizar una dispersión adecuada y un impacto medioambiental mínimo. Véanse también las Secciones 2.3.10.1 y 2.3.10.1.1.

Ventajas medioambientales logradas

Esta técnica garantiza que el material sólido se dispersa en el medio acuático, asimilado con los sedimentos naturales con una composición similar, y que no vuelve a la orilla. Los cloruros y otras sales solubles presentes en la fracción líquida se dispersan en el mar que ya contiene grandes cantidades de los mismos.

Además de algunos datos sobre la planta de carbonato de sodio en España (que indican que las concentraciones de metales pesados en organismos bentónicos son muy inferiores a los límites permitidos), no se dispone de más datos sobre concentraciones de metales pesados en el mar para otras plantas de carbonato de sodio de la Unión Europea localizadas cerca del mar, aunque la carga de metales pesados se verá influida por la calidad de las materias primas.

Efectos cruzados

No se han constatado efectos secundarios o desventajas asociados a la hora de aplicar esta técnica.

Datos operativos

Hay algunos datos generales disponibles de la planta de carbonato de sodio en Torrelavega, España.

En 1995 se elaboró el estudio sobre el impacto medioambiental de la producción de carbonato de sodio en Torrelavega para el medio acuático de la zona costera del mar Cantábrico. Este estudio se realizó antes de la reconstrucción y la ampliación de los nuevos emisarios submarinos a la mar encomendada en julio de 2002.

El estudio observó concentraciones excesivas de sales inorgánicas (principalmente CaCl_2 , NaCl y CaCO_3 de la destilación) en las aguas marinas cercanas a la costa y concentraciones bastante reducidas de dichas sales en las aguas marinas situadas a una distancia de la costa superior a 600 m.

Esto originó el proyecto de los nuevos emisarios submarinos en Torrelavega ampliándose los emisarios desde la costa hasta una distancia de 660 m de la costa y 14 m de profundidad, cerca de la línea de las aguas marinas profundas. De este modo se consiguió distribuir adecuadamente las sales señaladas más arriba en las aguas marinas.

Cerca de 1000 m³ de efluentes líquidos que contienen sólidos en suspensión se pueden verter al mar Cantábrico cada hora desde la planta de carbonato de sodio de Torrelavega a través de los nuevos emisarios marinos.

El objetivo del nuevo estudio medioambiental es analizar con todo detalle las mejoras en el entorno marino y en las costas durante un par de años tras la puesta en marcha del nuevo emisario submarino y reexaminar el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio acuático del mar Cantábrico en la zona costera de Torrelavega.

Aplicabilidad

Dependiendo de las condiciones locales, incluidas las características del medio acuático, esta técnica se puede aplicar a plantas de carbonato de sodio en la Unión Europea localizadas cerca del mar y a una distancia de un punto adecuado de vertido en aguas profundas que resulte rentable.

Economía

No hay datos disponibles, aparte de la información sobre el diseño de los nuevos emisarios marinos en Torrelavega realizado por una empresa de ingeniería especializada y realizado con un coste de 5 millones de euros.

Impulsores de la implementación

Reducción del impacto medioambiental de los efluentes líquidos de la producción de carbonato de sodio en el medio marino cerca de una planta de carbonato de sodio determinada.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Torrelavega, España.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.7.3 ELIMINACIÓN DE SÓLIDOS GRUESOS DE LAS AGUAS RESIDUALES – EN ESPECIAL, VERTIDO EN LAGOS Y RÍOS

Descripción

La separación técnica consiste en combinar operaciones de clasificación para extraer la fracción gruesa de los sólidos en suspensión, seguida del lavado, para eliminar el resto de cloruro de los materiales recuperados, véase la hoja del flujo del proceso en la Figura 2.5 más abajo.

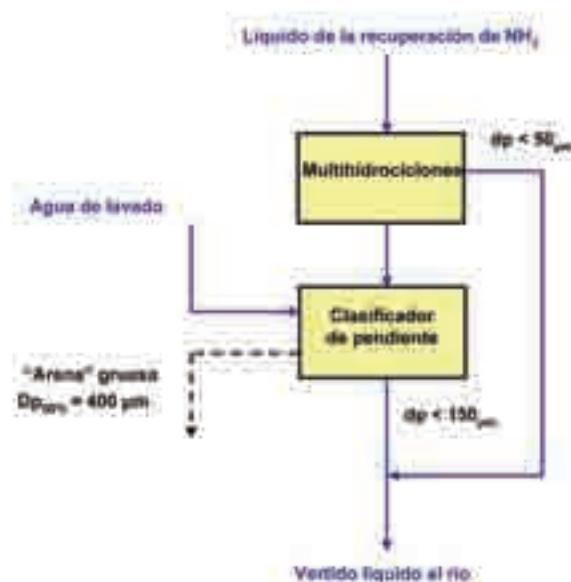


Figura 2.5: Separación de fracción de sólidos gruesos de las aguas residuales de la destilación

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Las aguas residuales de la unidad de destilación se bombean a una batería de hidrociclos que funciona en paralelo (multihidrociclos). El desbordamiento de los hidrociclos contiene la fracción más fina de sólidos (habitualmente inferior a 50 μm), mientras que la corriente de fondo contiene un lodo concentrado de material más grueso.

El flujo de la corriente de fondo se envía a un clasificador de rastrillo en el que los finos menudos ($<150 \mu\text{m}$) se mantienen en suspensión por el movimiento del rastrillo hasta que fluyen por encima de la presa. La fracción gruesa se sedimenta rápidamente y se transporta hacia arriba por el suelo inclinado del clasificador, mediante el movimiento de las palas del rastrillo. El agua descarbonizada se pulveriza para lavar la arenisca drenada y eliminar el resto de cloruro. Debido al gran tamaño del grano, el desagüe de esta fracción se consigue mediante el drenaje.

Ventajas medioambientales logradas

El objeto de esta técnica es reducir la cantidad de sólidos en suspensión vertidos a aguas internas (lago o río) antes de la dispersión del material sólido al medio acuático sin que se produzcan efectos cruzados adicionales (residuos sólidos).

El vertido de las aguas residuales procedente de la destilación sin tratamiento preliminar, puede tener un impacto sustancial en las aguas internas. Por tanto, el objetivo de aplicar esta técnica es reducir el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio acuático.

Efectos cruzados

Además del consumo de energía y agua de lavado, puede darse un efecto cruzado importante cuando todos los sólidos eliminados no se pueden utilizar como producto. La reducción de los sólidos vertidos al agua produce un flujo de salida de sólidos en forma de residuos o producto. El agua preutilizada se puede emplear en el lavado de cloruro para evitar el consumo neto adicional de agua.

Datos operativos

En la Tabla 2.28 más abajo se muestran los datos operativos sobre la separación de la fracción gruesa de los sólidos en suspensión de las aguas residuales (eficiencia de la separación, energía y consumo de agua).

Cabe señalar que la eficiencia para separar la fracción gruesa de los sólidos en suspensión de las aguas residuales que utilizan multihidrociclos y un depósito de decantación es bastante limitada debido a las restricciones operativas (cambio de escala, obturación, erosión, corrosión) y el sistema requiere operaciones frecuentes de mantenimiento y lavado.

Separación de la fracción gruesa de sólidos en el vertido procedente de la destilación – Datos operativos⁽¹⁾	
Sólidos separados (dp _{50%} 400µm)	
kg/t de carbonato de sodio	20 – 40
% de peso de los sólidos de entrada	15 – 25
Humedad (%)	<30
Cloruro contenido (%)	<1,2
Distribución granulométrica	
Intervalo (µm)	60 – 2000
Promedio (µm)	400
Agua de lavado (m ³ /t de carbonato de sodio)	0,4 – 0,7
Energía (kWh/t de carbonato de sodio)	2,6

⁽¹⁾ basados en los datos operativos de la planta de carbonato de sodio de Rheinberg

Tabla 2.28: Separación de la fracción gruesa de sólidos en el vertido procedente de la destilación [85, EIPPCB, 2004-2005]

Véase también la Sección 2.3.4.1 sobre aguas residuales de destilación, la Sección 2.3.9.2 sobre sólidos en suspensión y la Sección 2.3.10.1.2 sobre el vertido en lago y ríos.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio de la UE. No obstante, se aplica sobre todo a aquellas plantas de carbonato de sodio en el interior, que no tienen balsas de decantación y no pueden descargar efluentes líquidos con sólidos no separados directamente a un río o un lago con una capacidad de absorción limitada. Sin embargo, una condición necesaria de aplicabilidad es encontrar un uso práctico para todos los sólidos recuperados (véanse Efectos cruzados).

Economía

El orden de magnitud de los costes de capital es de 3 millones de euros. Los costes de mantenimiento y funcionamiento son sustanciales debido a las características abrasivas del lodo.

El producto sirve como acondicionador del suelo con otros subproductos industriales que contienen calcio y se puede vender en el mercado local a unos precios que no cubren los gastos.

Impulsores de la implementación

Reduce la cantidad de sólidos vertidos al medio acuático (lago o río). En el caso de la planta de Rheinberg, el impulsor de la implementación era lograr una can-

tidad específica de sólidos separados por tonelada de carbonato de sodio producida similar a la alcanzada por otra instalación de sosa que también vierte agua residual al río Neckar en Alemania (véase ejemplo de instalación en el párrafo más abajo).

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio en Rheinberg, Alemania.

Nota: Esta técnica se utilizó previamente también en la planta de carbonato de sodio de Heilbronn en Alemania, que tenía una capacidad de producción inferior (la planta está actualmente cerrada) y experimentaba grandes dificultades para vender los sólidos recuperados.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

2.4.7.4 DEPOSICIÓN O DISPERSIÓN – BALSAS DE DECANTACIÓN

Descripción

Objeto y principios de separación de líquidos y sólidos

La clarificación por decantación de grandes cantidades de sólidos en suspensión, procedentes de los efluentes acuosos, se consigue normalmente en balsas de decantación (también denominadas “cubetas” o “lagunas” de sedimentación). Se pueden utilizar finos de caliza o, en algunos casos, partículas sólidas sedimentadas en la cubeta para formar las paredes a medida que el depósito se acumula en la cubeta. La altura del depósito puede alcanzar de 25 a 40 m sobre tierra. La descarga acuosa se recoge en distintos puntos a través de separadores y conductos de drenaje a un canal periférico que recoge todas las descargas de drenaje.

Para una planta de carbonato de sodio de 500 kt/año, la superficie necesaria para la balsa en la etapa de sedimentación es de al menos 15 – 30 ha, pero puede ser aún mayor (dependiendo de la cantidad y las características del material sedimentado) a fin de limitar el número de etapas alternativas de sedimentación y secado (2 - 4 veces/año). La balsa en la etapa de secado puede representar un área adicional equivalente a una o dos veces el área operativa, lo que supone un área total entre 60 y 120 ha para una planta de carbonato de sodio con la capacidad indicada más arriba. El área empleada a tal fin puede ser más grande (dependiendo de las características del material sedimentado y de las condiciones locales) y superar varias veces el área mínima señalada más arriba.

La ubicación de las balsas de decantación depende de distintos factores como pueden ser el área disponible para una ocupación permanente de suelo a largo

plazo, la distancia entre la fábrica y el punto final de vertido, las características geológicas e hidrogeológicas subterráneas y el impacto en el entorno. Las balsas de decantación ocupan un área grande de terreno que, en otro caso, se podría utilizar para la producción agrícola o para otros fines, dependiendo de los planes de desarrollo de la infraestructura local. Un depósito tan grande cambia el entorno y, por tanto, es posible que las autoridades locales no autoricen su montaje.

En el caso de que existan depósitos aluviales con valor económico (grava o arena), el área se puede excavar de antemano incrementando el volumen disponible para la deposición. Además, el material excavado se utiliza como un producto de ingeniería civil.

Confinamiento hidráulico

Normalmente la base de las cubetas no se construye para obtener una impermeabilidad completa debido al tamaño del área ocupada y a la necesidad de garantizar el drenaje suficiente del depósito a través de las paredes y del suelo. Esto es fundamental para la estabilidad estructural de las paredes y de la propia cubeta.

A fin de controlar el drenaje y el vertido de sales (fundamentalmente NaCl y CaCl₂) del depósito, es habitual instalar el depósito por encima de una masa impermeable sin acuífero superficial o gestionar un confinamiento hidráulico para dirigir el agua, en contacto con sal, a las aguas superficiales (río, lago).

Ventajas medioambientales logradas

Las balsas de decantación se caracterizan por una elevada eficiencia de sedimentación del material sólido suspendido en aguas residuales de la destilación, véanse las Secciones 2.3.4.1, 2.3.9.2 y 2.3.10.2.1.

En Alemania, se constató una eficiencia de sedimentación por encima del 99,5% (entrada de material sedimentable de aprox. 400 – 500 kg/t de carbonato de sodio y salida de no más de 2 kg/t de carbonato de sodio).

Teniendo en cuenta la separación de las aguas residuales de la mayoría de los sólidos en suspensión, incluyendo los metales pesados, las aguas residuales más limpias se vierten al curso de agua local y, por consiguiente, se reduce el impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio acuático.

Efectos cruzados

Si no se gestionan adecuadamente, las balsas de decantación pueden provocar emisiones no controladas de efluentes líquidos a las aguas superficiales locales y a las aguas subterráneas (véanse los “Datos operativos”, en concreto, el párrafo “Supervisión durante el funcionamiento” más abajo). También se dan emisiones

difusas a la atmósfera además del agua evaporada, aunque no se dispone de datos detallados.

Datos operativos

Funcionamiento de las cubetas de sedimentación

Normalmente se construyen de dos a cuatro cubetas y se utilizan de forma alternativa – una cubeta está en funcionamiento para la sedimentación y otra (u otras) para secar los depósitos y para que salga el drenaje de agua.

La pared periférica de una cubeta se aumenta utilizando finos de caliza (tamaño de 0/30 o 0/40 mm), caliza sin refinar en trozos gruesos más grandes y fracciones más pequeñas, posiblemente mezclada con ceniza de caldera o con el propio material sedimentado. Esta práctica, de dejar los lechos para secar, se conoce como “de descanso” o “de consolidación”. En el caso de balsas de grandes dimensiones, no se necesita que funcionen varias cubetas por separado.

Supervisión durante el funcionamiento

Durante el funcionamiento normal, se miden y se supervisan varios parámetros para garantizar el funcionamiento y lograr una buena eficiencia de sedimentación: nivel de agua piezométrico, caudales en la entrada y en la salida de la cubeta, sólidos remanentes en suspensión (<250 mg de sólido en suspensión/litro). Se realizan inspecciones visuales periódicas a fin de detectar cualquier fallo. La estabilidad de la pared del lecho se supervisa mediante la monitorización piezométrica regular, además de otras medidas geofísicas.

Cobertura y cierre final

La cubeta se cierra cuando se ha alcanzado la altura tope. El cierre final puede implicar el cubrimiento de la última capa con tierra (habitualmente 0,5 – 1,5m) con una inclinación y un drenaje del agua de lluvia adecuados fuera de la cubeta.

El entorno puede mejorarse plantando hierba natural o árboles y proporcionando un hábitat natural de la vida silvestre (incluyendo pequeñas balsas) o para otros fines recreativos (incluyendo actividades deportivas). Habida cuenta de las características inertes del material, no se requieren disposiciones especiales para prohibir el acceso a los emplazamientos. El drenaje natural del depósito eliminará progresivamente las sales solubles.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio en la UE, si se dispone del área necesaria.

Economía

Recientemente se han construido balsas de decantación (2 x 20 ha) en La Madeleine, Francia con un coste de 7 millones de euros. La cifra es representativa dado que el coste depende de forma considerable de las condiciones locales.

Impulsores de la implementación

La protección del medio acuático.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio Stassfurt, Alemania

Planta de carbonato de sodio Bernburg, Alemania

Planta de carbonato de sodio La Madeleine, Francia.

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [41, Solvay S.A., 2003], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002]

2.4.7.5 DEPOSICIÓN O DISPERSIÓN – ELIMINACIÓN SUBTERRÁNEA

Descripción

La salmuera, para la producción de carbonato de sodio, se produce normalmente mediante la disolución *in situ* de la sal que está en estratos a profundidades de 200 a 1500 m por debajo del nivel del suelo. Las minas íntegramente desarrolladas suelen hallarse dentro del intervalo de 500.000 a 2.000.000 m³. El volumen real, que queda por medio de la disolución, depende del diseño de rendimiento de la salmuera, la profundidad y el espesor del depósito de sal y las opciones de una futura aplicación (p. ej. gas almacenamiento). En condiciones favorables, cada mina es fundamentalmente una unidad autónoma sin conexión cruzada con otras minas y se sella hidráulicamente para evitar cualquier contacto entre la salmuera saturada en la mina y cualquier acuífero subyacente o suprayacente o flujo de aguas subterráneas.

Se han desarrollado métodos para la eliminación subterránea de los sólidos de destilación en las minas de sal. En primer lugar, el material insoluble en suspensión se separa de la etapa de licor transparente en los espesadores y se vuelve a suspender en la salmuera saturada sin refinar. El lodo resultante se bombea hasta las minas de sal dedicadas “en desuso”, donde los sólidos se sedimentan dentro de la gran capacidad de la mina. La salmuera desplazada de la mina se recicla para el transporte repetido de los sólidos.

Los aspectos más críticos de esta actividad son:

- evitar la dilución de la salmuera saturada con agua, que puede causar una mayor disolución salina con una posible desestabilización de la mina;
- el control de la concentración de sulfato cálcico de la etapa de salmuera para evitar incrustaciones en el conducto;
- el control de la temperatura.

En cuanto a la sedimentación de la cubeta, la etapa de licor transparente se vierte al curso de agua local y puede requerir un ajuste del pH (véase la Sección 2.3.10.3.2) utilizando una de las varias técnicas existentes.

Si se utiliza el excedente de CO₂ para reducir la alcalinidad del licor, se requiere una nueva separación de sólidos antes de verter el licor al curso de agua local. En aquellos lugares, donde se siguen utilizando la sedimentación de sólidos en balsas en combinación con la eliminación en la mina, la capacidad de la laguna se mantiene mediante un dragado periódico del material sólido, la suspensión en salmuera saturada y la eliminación en la mina de salmuera.

Ventajas medioambientales logradas

La eliminación subterránea garantiza una elevada eficiencia de la sedimentación del material sólido suspendido en las aguas residuales de la destilación, véase la Sección 2.3.4.1. Habida cuenta de la separación de la mayor parte de los sólidos de las aguas residuales de la destilación, las aguas residuales más limpias que abandonan las minas de salmuera subterráneas se vierten al curso de agua local y, por consiguiente, se reduce sustancialmente el impacto en el medio acuático.

Efectos cruzados

No se han constatado efectos secundarios o desventajas asociados a la hora de aplicar esta técnica.

Datos operativos

Además de la información incluida en la “Descripción” más arriba, no hay otros datos disponibles.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25 en las que no se utilizan las minas de salmuera para almacenar gas natural, y las minas cumplen todos los parámetros técnicos requeridos para la eliminación subterránea de sólidos de la producción de carbonato de sodio.

Economía

No hay datos disponibles.

Impulsores de la implementación

La reducción del impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio acuático.

Ejemplo de plantas

Planta de carbonato de sodio de Winnington, Reino Unido

Documentación de referencia

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay

Para entender este capítulo y sus contenidos emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en particular, la quinta Sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos de niveles, de emisión y/o de consumo asociados que se presentan en este capítulo se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones medioambientales clave del sector, incluidos:
 - la eficiencia limitada de los materiales del proceso Solvay debido a las limitaciones irresolubles del equilibrio químico con la conversión del catión Na^+ a un nivel de ~ 70% y del anión CO_3^{2-} a un nivel de ~ 80%, lo cual tiene un impacto directo de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente [85, EIPPCB, 2004-2005];
 - la influencia de la calidad y de la pureza de las materias primas utilizadas (incluyendo el contenido de metales pesados), en concreto, la caliza, en el impacto total de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente;
 - el volumen relativamente elevado de aguas residuales que se vierten al medio acuático por este procedimiento;
 - la carga de sólidos en suspensión en las aguas residuales, incluidos los metales pesados procedentes de las materias primas, así como las limitadas posibilidades de separar estos sólidos de las aguas residuales en todas las instalaciones que producen carbonato de sodio. La mejor opción de gestión depende de las condiciones locales, sin embargo, en varias instalaciones se lleva a cabo una dispersión completa sin que haya separación de los sólidos en suspensión;
- Revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave;
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en el resto del mundo;
- Revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; tales como costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la aplicación de las técnicas;
- Selección de las “mejores técnicas disponibles (MTD)” y del consumo y/o de los niveles de emisión asociados en este sector en sentido general, todo ello de acuerdo con el Apartado 11 del artículo 2 y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del grupo técnico de trabajo relevante ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

En este capítulo, y sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, el consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD, que se consideran como apropiados para el sector en su conjunto; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones de esta industria. Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y beneficios inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, no son en ningún caso valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

El consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto “niveles asociados con las MTD”, descrito anteriormente, y el término “nivel posible” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “posible” empleando una técnica o combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un periodo de tiempo considerable, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Siempre que estén disponibles, los datos relativos a los costes se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá, sobre todo, de la situación específica en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar a fondo dichos factores específicos del emplazamiento en este documento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

Lo que se pretende con las MTD generales de este capítulo es que sirvan de punto de referencia a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar una propuesta para una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de autorización basadas en las MTD o en el establecimiento de reglas generales según el Artículo 9(8). Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales, su objetivo es el de aportar información para orientar a la industria, a los Estados miembros y al público en general en referencia al consumo y a los niveles de emisión posibles mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Todas las cifras MTD señaladas a continuación hacen referencia al promedio anual y se obtienen de la información basada en varias mediciones o técnicas de estimación [85, EIPPCB, 2004-2005].

Para las plantas de carbonato de sodio en la Europa de los 25 basadas en el proceso Solvay, se emplean las siguientes MTD:

1. El consumo total de sal en la salmuera sin refinar dentro del intervalo de 1,5 a 1,7 toneladas de NaCl por tonelada de carbonato de sodio, aunque el consumo de hasta 1,8 toneladas de NaCl por tonelada de carbonato de sodio producida puede estar justificado en ciertas circunstancias, p. ej. la calidad de la salmuera sin refinar y la temperatura del agua de refrigeración local – véanse las Secciones 2.3, 2.3.1 y 2.4.1.
2. El consumo total de caliza a la entrada de la instalación debe situarse en el intervalo de 1,1 – 1,5 toneladas por tonelada de carbonato de sodio, aunque un consumo de hasta 1,8 toneladas de caliza, por tonelada de carbonato de sodio producido, puede estar justificado en aquellas instalaciones en las que no se dispone de caliza de buena calidad (es decir, caliza con contenido inferior de carbonato, con propiedades de combustión pobres y con friabilidad de la piedra) – véanse las Secciones 2.3, 2.3.1 y 2.4.1.

3. La selección de caliza con la calidad adecuada (véanse las Secciones 2.2.2.2, 2.2.4.1 y 2.4.7.1) que ha de incluir las siguientes características:

- un alto contenido de CaCO₃, preferiblemente dentro de un intervalo entre 95 y 99% (bajo contenido de MgCO₃, SiO₂, SO₃, y Al₂O₃+Fe₂O₃);
- las características físicas adecuadas de la caliza exigidas en el proceso (tamaño de las partículas, dureza, porosidad, propiedades de combustión) y
- el contenido limitado de metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) en la caliza adquirida o en la caliza extraída de yacimientos propios que se explotan actualmente.

En aquellos casos en los que se usan yacimientos de caliza de calidad inferior, con un contenido del 85% al 95% de CaCO₃ y cuando es imposible disponer fácilmente de caliza de mejor calidad, no se puede conseguir un contenido bajo de MgCO₃, SiO₂, SO₃ y Al₂O₃+Fe₂O₃.

4. El consumo total de energía en la producción de carbonato de sodio dentro de un intervalo entre 9,7 y 13,6 GJ por tonelada de carbonato de sodio denso producida (o 8,8 – 12,8 GJ por tonelada de carbonato de sodio ligero producida) de los que 2,2 – 2,8 GJ/t se encuentran en la unidad del horno de cal – véanse las Secciones 2.3, 2.3.7, 2.4.1 y 2.4.2.
5. La explotación optimizada de la planta de carbonato de sodio para mantener las emisiones de CO₂ del proceso dentro del intervalo de 0,2 – 0,4 toneladas de CO₂ al 100% por tonelada de carbonato de sodio producido (la producción integrada de carbonato de sodio con bicarbonato de sodio refinado en la instalación puede dar lugar a niveles de emisión mucho más bajos) – véanse las Secciones 2.3, 2.3.3.2, 2.4.1 y, en concreto, la Sección 2.4.3.
6. La elevada concentración de gas de CO₂, dentro del intervalo de 36 – 42% en la salida del horno de cal vertical, permite una gran eficiencia del procedimiento y un bajo impacto de la producción de carbonato de sodio en el medio ambiente. En los hornos de cal modernos y en las nuevas plantas de carbonato de sodio, se prevé que la concentración se sitúe al máximo dentro del intervalo – véanse las Secciones 2.3.8.1, 2.3.8.1.2 y, en concreto, la Sección 2.4.4.
7. Una elevada recuperación de amoniaco en el proceso, con pérdidas totales de amoniaco en las aguas residuales de la unidad de destilación inferior a 0,9 kg de N-NH₃ por tonelada de carbonato de sodio producida. No obstante, cabe señalar que es posible que el equipo más antiguo no pueda alcanzar estos niveles, dado que se necesitan cantidades adicionales considerables de vapor que tiene tanto los efectos cruzados de emisiones asociadas con el vapor ge-

nerado como un incremento significativo de los costes – véanse las Secciones 2.3, 2.3.3.5, 2.4.1 y, en concreto, la Sección 2.4.5.

8. La cantidad de aguas residuales vertidas de la unidad de destilación a un curso de agua local debe situarse en el intervalo 8,5 – 10,7 m³ por tonelada de carbonato de sodio producida – véanse las Secciones 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.2 y 2.4.7.
9. La cantidad de sólidos en suspensión en las aguas residuales vertidas desde la unidad de destilación, en el intervalo de 0,09 – 0,24 toneladas de sólido por tonelada de carbonato de sodio producida – véanse las Secciones 2.3, 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.1, 2.3.9.2 y 2.4.7.1.

No es posible alcanzar estos niveles en aquellos casos donde se utiliza un depósito de caliza de categoría inferior, con un 85 a 95% de CaCO₃ y donde no se dispone fácilmente de otras calizas de mejor calidad.

Se trata de una MTD relacionada con el proceso, mientras que, p. ej. la MTD 10 en esta sección aborda las opciones de tratamiento de aguas residuales en las etapas posteriores fuera de la propia instalación del proceso.

10. En lo que respecta al impacto de las aguas residuales, que contienen sólidos en suspensión y metales pesados asociados, derivadas de la producción de carbonato de sodio y vertidas al medio acuático:

- A. Cuando el vertido final se efectúa al medio marino (al mar o al estuario de un río con influencia de las mareas y dependiendo de las consideraciones locales), se debe garantizar la dispersión de los sólidos evitando la acumulación localizada de depósitos sólidos y, en cualquier caso, minimizar el vertido de metales pesados mediante la selección de las materias primas – véanse las Secciones 2.3.10.1.1, 2.4.7.2, 2.4.7.1 y 2.4.7.3.
- B. Cuando el vertido final se haga a una masa de agua dulce se deben:

minimizar las emisiones de metales pesados mediante la aplicación de, al menos, una de las siguientes técnicas:

- selección de las materias primas adecuadas (véase la Sección 2.4.7.1);
- extracción de los sólidos gruesos de las aguas residuales (véase la Sección 2.4.7.3);
- deposición o dispersión – balsas de decantación (véase la Sección 2.4.7.4);
- deposición o dispersión – eliminación subterránea (véase la Sección 2.4.7.5).

minimizar la emisión de sólidos en suspensión mediante la aplicación de, al menos, una de las siguientes técnicas, dependiendo de las características de la masa de agua receptora:

- selección de las materias primas adecuadas (véase la Sección 2.4.7.1);
 - extracción de los sólidos gruesos de las aguas residuales (véase la Sección 2.4.7.3);
 - deposición o dispersión – balsas de decantación (véase la Sección 2.4.7.4)
 - deposición o dispersión – eliminación subterránea (véase la Sección 2.4.7.5).
11. Cuando no existe ninguna aplicación para los residuos sólidos originados por la purificación de salmuera (carbonatos, sulfatos, Ca, Mg e iones de metales pesados), se eliminan en las minas de salmuera o, si esto no fuera posible, se eliminan de forma similar a la utilizada con el efluente líquido de la unidad de destilación – véanse las Secciones 2.3.4.2, 2.3.10.4.3, 2.4.7 y 2.4.7.5.
12. La descarga de finos de caliza y arenisca no reciclada del apagador dentro de un intervalo de 50 - 350 kg por tonelada de carbonato de sodio producida – véanse las Secciones 2.3, 2.3.5 y 2.4.7.
13. La reducción de las emisiones de polvo utilizando una combinación de técnicas modernas de reducción del polvo y la manipulación óptima de las materias primas y los productos (por ejemplo encapsulación de los medios de almacenamiento y transporte) – véase la Sección 2.3.3.1.
- A. Para flujos de gas seco, utilizar filtros de mangas para lograr un nivel total de emisiones de polvo a la atmósfera de <5 – 20 mg/Nm³.
- B. Para flujos de gas húmedo, utilizar depuradores húmedos para lograr un nivel total de emisiones de polvo a la atmósfera de <25 – 50 mg/Nm³. Las últimas experiencias demuestran que estos niveles pueden ser difíciles de alcanzar, p. ej. el flujo de gas con limitaciones de caída de presión.

3. Dióxido de titanio

3.1. Información general

3.1.1 Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es un pigmento inorgánico blanco utilizado principalmente en la producción de pinturas, tintas de imprenta, papel y productos plásticos. El TiO_2 también se emplea en muchos productos blancos y coloreados entre los que se incluyen alimentos, cosméticos, productos para proteger la piel de los rayos UVA, cerámicas, fibras, productos de caucho, etc. El dióxido de titanio reviste particular importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad [13, EIPPCB, 2000]. Los pigmentos de dióxido de titanio se producen mediante uno de estos dos procesos químicos: el procedimiento del cloruro que genera productos de TiO_2 por la reacción de minerales de titanio con cloro gas, y el procedimiento del sulfato que da lugar a productos de TiO_2 por la reacción de minerales de titanio con ácido sulfúrico. Los pigmentos de cloruro y de sulfato se emplean en un gran número de aplicaciones pero en ciertas aplicaciones se prefiere el uso concreto de los pigmentos de un proceso.

Tal y como se ilustra en la Tabla 3.1, en 1996 el consumo mundial de TiO_2 alcanzó prácticamente los 3,4 millones de toneladas, de las cuales un 59% se empleó en pinturas, un 20% en plásticos y un 13% en papel.

Uso	Consumo, kt	Porcentaje (%)
Recubrimientos	1.988	59%
Papel	424	13%
Plásticos	686	20%
Otros	286	8%
Total	3.384	100%

Tabla 3.1: Consumo mundial de pigmentos de TiO_2 en 1996
[87, Ullmann's, 2001]

Tal y como se observa en la Tabla 3.2, los índices estimados de crecimiento del consumo de TiO_2 por regiones, entre 1993 y 2000, demuestran que la industria del dióxido de titanio es uno de los segmentos con el desarrollo más dinámico de la industria química global.

Producto final	EE.UU.	Centroeuropa y Europa del Este, África	Asia y Pacífico	Total mundial
Recubrimientos	3,4	2,0	5,0	2,5
Papel	2,0	4,0	4,0	3,0
Plásticos	4,5	5,0	10,0	5,5
Total	3,0	2,5	6,5	3,3

Tabla 3.2: Índice anual de crecimiento de empleo del TiO₂ (porcentaje 1993 - 2000) [87, Ullmann's, 2001]

Tal y como se muestra en la Tabla 3.3 el dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en cuanto a cantidad. La producción mundial en 2000 ascendió a cerca de 4 millones de toneladas al año:

Año	Procedimiento del sulfato ⁽²⁾		Procedimiento del cloruro		Total
	kt al año	%	kt al año	%	
1965	1.254	90,3	135	9,7	1.389
1970	1.499	77,4	437	22,6	1.936
1977	1.873	72,3	716	27,7	2.589
1988	1.781	60,2	1.178	39,8	2.959
1995	1.481	46,0	1.739	54,0	3.220
2000 ⁽¹⁾	1.540	40,0	2.310	60,0	3.850

(1) Estimado; (2) En China se han puesto en marcha recientemente una serie de instalaciones basadas en el procedimiento del sulfato.

Tabla 3.3: Producción mundial de pigmento de TiO₂ [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

En la Tabla 3.4 se presenta la capacidad mundial de producción del pigmento de TiO₂ en 1995 por regiones.

País	Capacidad, kt al año		
	Cloruro	Sulfato	Total
Total América	1381	211	1592
Total Europa Occidental	364	930	1294
Total Europa del Este	0	216	216
Total África	0	38	38
Total Australia	143	35	178
Total Japón	55	289	344
Total Extremo Oriente	137	109	246
Total mundial	2.080	1.828	3.908

Tabla 3.4: Capacidad de producción mundial del pigmento de TiO₂ en 1995 por regiones basado en [87, Ullmann's, 2001]

La capacidad de producción mundial de TiO₂ en 1995 se dividió aproximadamente en: 47% para el procedimiento del sulfato y 53% para el procedimiento del cloruro.

País	Ubicación	Capacidad, kt al año		
		Cloruro	Sulfato	Total
Alemania	Leverkusen	100	30	130
	Nordenham		62	62
	Krefeld-Uerdingen		130	130
	Duisburgo-Homberg		100	100
Reino Unido	Grimsby	100	80	80
	Greatham		100	100
	Stallingborough		150	150
Francia	Le Havre	150	95	95
	Thann		30	30
	Calais		100	100
Finlandia	Pori		120	120
Italia	Scarlino		80	80
Bélgica	Langebrugge	60		60
España	Huelva		80	80
Países Bajos	Rotterdam	55		55
Noruega	Fredrikstad		30	30
República Checa	Prerov		41	41
Polonia	Police		40	40
Eslovenia	Celje		44	44
Total UE-25 + Noruega		465	1062	1527

Nota: capacidades actualizadas de TiO₂ de la República Checa, Polonia y Eslovenia.

Tabla 3.5: Capacidades de producción del pigmento de TiO₂ en la Europa de los 25 (más Noruega) en 2002.- basadas en [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

En la Tabla 3.5 se muestran las capacidades actuales de la industria de dióxido de titanio y de los productores de TiO₂ en la Europa de los 25 (más Noruega) señaladas por país, empresa, ubicación y capacidad tanto en el procedimiento del cloruro como en el del sulfato.

3.1.2 Descripción general de la industria europea de dióxido de titanio

La industria del dióxido de titanio ha experimentado una evolución dinámica en las últimas décadas. Desde su primera comercialización en los años veinte, el uso del producto de dióxido de titanio (TiO₂) se ha incrementado de forma continua para mejorar la opacidad, la blancura y el brillo de muchos productos cotidianos. Se trata de una industria global en la que se producen cerca de 1,5 millones de toneladas de dióxido de titanio al año en 19 emplazamientos de Europa. Aproximadamente el 30% de esta cantidad se fabrica en cinco emplazamientos mediante el procedimiento del cloruro y el resto se produce mediante el procedimiento del sulfato.

Casi todo el dióxido de titanio se vende en forma de polvo pigmentario a fabricantes industriales de pinturas, plásticos, papel, fibras, tintas de imprenta, cerámicas y productos similares cuyo propósito es proporcionar un color blanco o un color pastel.

Durante los últimos 20 años la industria europea del TiO₂ ha invertido 1400 millones de euros en mejorar el medio ambiente [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Estas inversiones se iniciaron en los años setenta y recibieron un gran impulso a raíz de las Directivas de armonización sobre la producción del TiO₂ (Directivas 78/176/CEE, 82/883/CEE y 92/112/CEE), [21, El Consejo de la UE, 1992], en las cuales se prescribían normas mínimas para la protección del medio ambiente que la industria del TiO₂ debe cumplir. La mayor parte de estas inversiones se realizaron en el procedimiento del sulfato y, actualmente, se considera que, desde el punto de vista medioambiental, no existe apenas diferencia entre los procesos modernos del sulfato y del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Todo esto se aborda en las secciones posteriores. Durante este mismo periodo también ha evolucionado la cultura medioambiental de las empresas generando un enfoque proactivo en lo que atañe a las cuestiones medioambientales. En consecuencia, cada empresa aplica las técnicas medioambientales que mejor se adaptan al proceso empleado en su emplazamiento específico.

3.1.3 Historia de los mercados

Los pigmentos de dióxido de titanio se vienen fabricando desde que concluyó la I Guerra Mundial, pero la producción de pigmentos de anatasa de alta pureza

mediante el procedimiento del sulfato no alcanzó niveles comerciales hasta los años veinte. Estos pigmentos fueron sustituyendo rápidamente a los pigmentos ya existentes tales como el “plomo blanco”, que es tóxico. Los pigmentos de rutilo comenzaron a comercializarse en los años cuarenta. La anatasa y el rutilo son formas cristalinas de TiO_2 diferentes; por norma general, el rutilo es un pigmento superior pero no es adecuado para todas las aplicaciones.

La producción de pigmento de cloruro comercial se inició a finales de los cincuenta. Las ventas mundiales de pigmentos de TiO_2 crecieron a un ritmo de un millón de toneladas al año hasta 1963 superando los dos millones de toneladas en 1977 y, a finales de los noventa, llegaron a 3,9 millones de toneladas. Una vez que el producto ya estuvo consolidado, el mercado global de TiO_2 creció fundamentalmente a la par con el producto interior bruto (PIB) mundial.

El índice de crecimiento a largo plazo de la industria del dióxido de titanio es algo inferior al 3% anual. A lo largo de gran parte de la década de los noventa, la industria del dióxido de titanio en Asia experimentó un crecimiento significativamente más rápido que el índice a largo plazo a escala mundial. Hoy en día, Asia representa el 20% del mercado mundial, Norteamérica un 38% y Europa un 30%. La capacidad de producción en el mundo está en torno al 55% de cloruro y al 45% de sulfato frente a un 30% de cloruro y un 70% de sulfato en Europa. Durante más de una década no se han construido nuevas instalaciones en Europa. Algunos mercados necesitan pigmentos específicos de uno de los dos procedimientos, bien del cloruro o del sulfato. Sin embargo, en aproximadamente el 80% de las aplicaciones finales se pueden fabricar pigmentos con cualquiera de los procesos satisfaciendo por igual las necesidades de los clientes.

La blancura y el brillo del pigmento de TiO_2 exigen que el material básico se fabrique con un alto grado de pureza. La idoneidad para sus diferentes aplicaciones queda determinada por el tamaño de la partícula y por el tratamiento final (recubrimiento).

Tal y como se ilustra en la Figura 3.1, en las tres últimas décadas ha habido una tendencia a la baja en los precios en términos reales en todas las regiones. Una tendencia que se observa claramente cuando se analizan los precios medios de TiO_2 durante este periodo. Esto ha dado como resultado numerosos intentos por mejorar la eficiencia de las plantas e incrementar la escala de operaciones con el objeto de reducir costes.

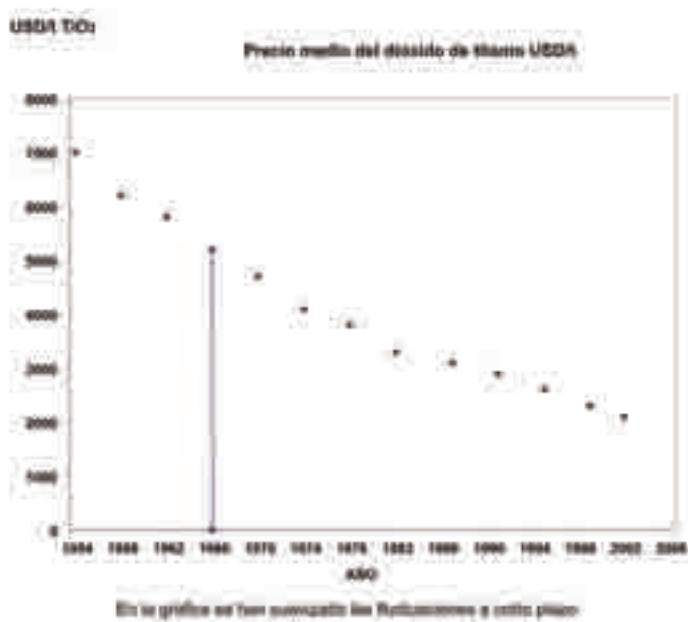


Figura 3.1: Tendencia de los precios en el producto básico con pigmento de dióxido de titanio [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En todas las regiones se observa una fluctuación significativa en la tendencia de los precios a largo plazo, lo que depende de los cambios en el equilibrio entre la oferta y la demanda dentro de cada región. La naturaleza variable y cíclica de la demanda dificulta que se pueda planificar, de forma adecuada y a tiempo, el aumento de la capacidad de las plantas. Tradicionalmente se observa que la nueva capacidad a menudo se pone en funcionamiento justo cuando comienza el declive del mercado. Debe señalarse que no se espera que los ciclos en la industria del dióxido de titanio estén siempre sincronizados con el ciclo de la industria química en su conjunto.

3.1.4 Empresas productoras

Cinco empresas acaparan cerca del 80% del mercado global. A lo largo de gran parte de los noventa ha habido un excedente de capacidad productiva en la industria y una fuerte competencia entre los productores.

Estas condiciones del mercado han favorecido a los productores más grandes y más competitivos en materia de costes. Además, los precios no han alcanzado

niveles adecuados para justificar nuevas y grandes inversiones en la capacidad productiva. Todos estos factores han originado recientemente algunas consolidaciones en la industria [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

Las instalaciones europeas comprendidas en el presente documento están situadas en el Reino Unido, Alemania, Francia, Italia, Países Bajos, Bélgica, España, Finlandia, República Checa, Polonia, Eslovenia, y Noruega – véase la Tabla 3.5 y la Tabla 3.6. Sin embargo, a excepción de la República Checa, no se ha obtenido apenas información de los nuevos Estados miembros.

La mayoría de las instalaciones se construyeron entre 1948 y 1980 pero en los últimos 12 años se han sometido a grandes revisiones. Algunas se han cerrado y se han sustituido por una instalación nueva en el mismo emplazamiento.

La Tabla 3.6 muestra el elevado coste que tiene la industria europea de TiO_2 – en particular, en las instalaciones más antiguas basadas en el procedimiento del sulfato – para hacer frente a los cada vez más exigentes niveles de emisión. Debido a la situación económica en la industria, parece poco probable que se construyan nuevas instalaciones básicas aunque se tiende a desbloquear o crear nuevos flujos en ubicaciones ya existentes. Las mejoras medioambientales han incrementado los costes de explotación por término medio entre un 10 y un 15%.

Hay que subrayar que aproximadamente en la última década se han producido cambios muy positivos en la cultura medioambiental de las empresas que producen TiO_2 en la Europa de los 25, ya que han pasado de una actitud defensiva a otra proactiva. Este cambio queda patente por lo expuesto a continuación:

- En la Europa de los 15 todas las empresas citadas, en el presente documento, han suscrito el compromiso de responsabilidad “Responsible Care”.
- Seis de las 19 plantas de producción han logrado la normativa ISO 14001 o el EMAS y, por consiguiente, están comprometidas con un programa de mejora medioambiental continua.
- Siete están trabajando activamente para cumplir estos estándares de gestión.
- 12 instalaciones presentan informes anuales medioambientales de carácter público.

Estos factores han motivado a las empresas a actualizar de forma progresiva su equipamiento y a mejorar la gestión de sus instalaciones.

Empresa	Ubicación	Procedimiento	Desembolso de capital para medio ambiente en millones de euros	Periodo de desembolso de capital	Año de puesta en marcha de la fábrica
Empresa A	Fredrikstad, Noruega	Sulfato	20	1988 a 1999	1916
	Langerbrugge, Bélgica	Cloruro ⁽¹⁾	75	1987 a 1999	1957 (PS) 1989 (PC)
	Nordenham, Alemania	Sulfato	70	1986 a 1999	1969
	Leverkusen, Alemania	Cloruro y Sulfato	125	1982 a 1999	1972 1927
Empresa B	Grimsby, Reino Unido	Sulfato	59	1990 a 1999	1948
	Greatham, Reino Unido	Cloruro	19	1990 a 1999	1971
	Huelva, España	Sulfato	67	1990 a 1999	1973
	Calais, Francia	Sulfato	146	1990 a 1999	1967
	Searlino, Italia	Sulfato	40	1985 a 1999	1974
Empresa C	Pori, Finlandia	Sulfato	96	1980 a 1999	1961
Empresa D⁽²⁾	Rotterdam, Países Bajos	Cloruro	160	1989 a 1999	1961 ⁽³⁾
	Uerdingen, Alemania	Sulfato	34 200	1992 a 2000 hasta 1991	1957
Empresa E	Stallingborough, Reino Unido	Cloruro	61 ⁽⁴⁾	1987 a 2000	1968
	Le Havre, Francia	Sulfato			
	Thann, Francia	Sulfato	33	1989 a 2001	1922
Empresa F	Prerov, República Checa	Sulfato	15	1990 a 1999	1968
Empresa G	Duisburgo, Alemania	Sulfato	125	1987 a 1994	1962
Empresa H	Police, Polonia ⁽⁵⁾	Sulfato	11	1995 a 2003	1977
Empresa I	Celje, Eslovenia ⁽⁶⁾	Sulfato	?	?	?

(1) La planta de sulfato de Langerbrugge en Bélgica se cerró en 1989 y la planta de cloruro se puso en marcha en 1989 sobre el mismo emplazamiento.
(2) La planta de Amberes en Bélgica se cerró en 2001 dado que era una unidad demasiado pequeña para un funcionamiento rentable.
(3) La planta de sulfato de Rotterdam en los Países Bajos se cerró y en 1990 se puso en marcha una planta de cloruro.
(4) Incluye los 4,8 millones de euros en la planta al sulfato en Stallingborough que se cerró en 1996.
(5) Los datos sobre la planta polaca se basan en la nueva información presentada.
(6) Los datos que también hay que incluir en la escala de la Europa de los 25 corresponden a la planta de TiO₂ en Celje, Eslovenia.

Tabla 3.6: Detalles sobre los emplazamientos de la industria de TiO₂ incluyendo los costes de capital de las mejoras medioambientales
[20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Tal y como se desprende de la Tabla 3.5, en total existen 19 emplazamientos de producción y 20 instalaciones de TiO₂ en la Europa de los 25. El tamaño de las instalaciones varía de 30 kt a 150 kt al año (véase la Sección 1.1.5.2). Cerca de 7000 personas trabajan directamente en la fabricación de TiO₂ en toda Europa [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

3.2 Dióxido de titanio – el procedimiento del cloruro

3.2.1 Introducción

El dióxido de titanio puede obtenerse mediante uno de estos dos procesos básicos: por el procedimiento del cloruro, que se aborda en la Sección 3.2, y por el procedimiento del sulfato que se analiza en la Sección 3.3. En ambos procesos, el polvo de dióxido de titanio puro se extrae de su materia prima mineral y, a partir de ahí, se muele y se trata para producir una variedad de productos. Estos productos son adecuados para añadirse, de forma eficiente, a diferentes substratos, tal y como se ha descrito anteriormente. Aunque se ha demostrado que las versiones actuales de los dos procesos son equivalentes desde el punto de vista medioambiental si se emplean técnicas de evaluación de la vida útil [20, CEFIC-TDMA, 2004] (véase la Sección 3.4.5), los dos procesos difieren esencialmente en la mayoría de los aspectos. Por tanto, en este documento se tratan por separado los procesos y las técnicas de reducción de las emisiones. En la Sección 3.4 se incluye un estudio comparativo de ambos procesos.

3.2.2 Procesos y técnicas aplicados – el procedimiento del cloruro

Tal y como se ilustra en la Figura 3.2, el cloro gas se emplea como intermediario en el proceso y se recupera para su reutilización. Mediante el procedimiento del cloruro se puede tratar una gran variedad de minerales, incluyendo el rutilo natural (95% TiO₂), la escoria rica en titanio y el rutilo sintético (90 a 93% de TiO₂). Para minimizar las pérdidas de cloro son preferibles minerales con una concentración más elevada debido a que las impurezas tales como el hierro en el mineral base, producen una pérdida neta de cloro. Para producir materias primas con un contenido bajo en TiO₂ se necesitan fabricar cantidades significativas de cloro gas de reposición.

3.2.2.1 IMPORTACIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

El mineral que contiene dióxido de titanio procede de fuera de Europa. Antiguamente solía ser rutilo mineral de alta calidad, pero en los últimos años este mineral es cada vez más escaso y costoso y se ha ido sustituyendo progresiva-

mente por un material cuyo contenido en TiO_2 se ha refinado artificialmente. Puede tratarse de una escoria de un proceso de alto horno en el que el hierro se extrae para emplearlo en su propio beneficio o de un rutilo sintético en el que los metales (principalmente hierro) son lixiviados con ácido diluido. Por norma general, esto se realiza en el emplazamiento de extracción del mineral primario. Ha de tenerse en cuenta el impacto medioambiental de estos procesos de preparación a la hora de hacer una comparativa medioambiental integral del procedimiento del cloruro con el procedimiento alternativo del sulfato.

En el análisis de ciclo de vida utilizado para comparar ambos procesos (véase la Sección 3.4.5) se ha de tener en cuenta tanto el consumo de energía como las emisiones derivadas del proceso de preparación del TiO_2 . De este modo, es posible analizar la carga medioambiental total en los procesos modernos de fabricación de TiO_2 .

A los proveedores de mineral refinado, mediante el procedimiento húmedo, se les debería animar a que utilicen métodos aceptables desde el punto de vista medioambiental para la lixiviación de la materia prima original y para la eliminación de los residuos. Aquí existe un potencial para desarrollar coproductos de los flujos residuales. Un principio fundamental de la ISO14001 es el de exigir a proveedores y clientes que se comprometan en las mejoras medioambientales y éste es un ejemplo claro.

De forma similar, se debe alentar a los productores de escoria a que apliquen una política medioambiental activa y procedimientos para producir escoria.

La materia prima de mineral húmedo puede almacenarse sin problemas en pilas pero el mineral se tiene que secar antes de llevarlo a la planta de dióxido de titanio. Normalmente no se necesita secar la materia prima pero, en el caso de que se supere la especificación de humedad, el secado se efectúa en secadores de gas de combustión calentados directamente en torno a los 120 °C. En la actualidad, no se seca la materia prima en los emplazamientos de Europa, excepto en un emplazamiento donde se recupera el material de mineral y de coque del sooplado del clorador en estado húmedo y se debe secar antes de su reutilización. El polvo seco se separa del gas de combustión con ciclones y filtros y se alimenta en los cloradores.

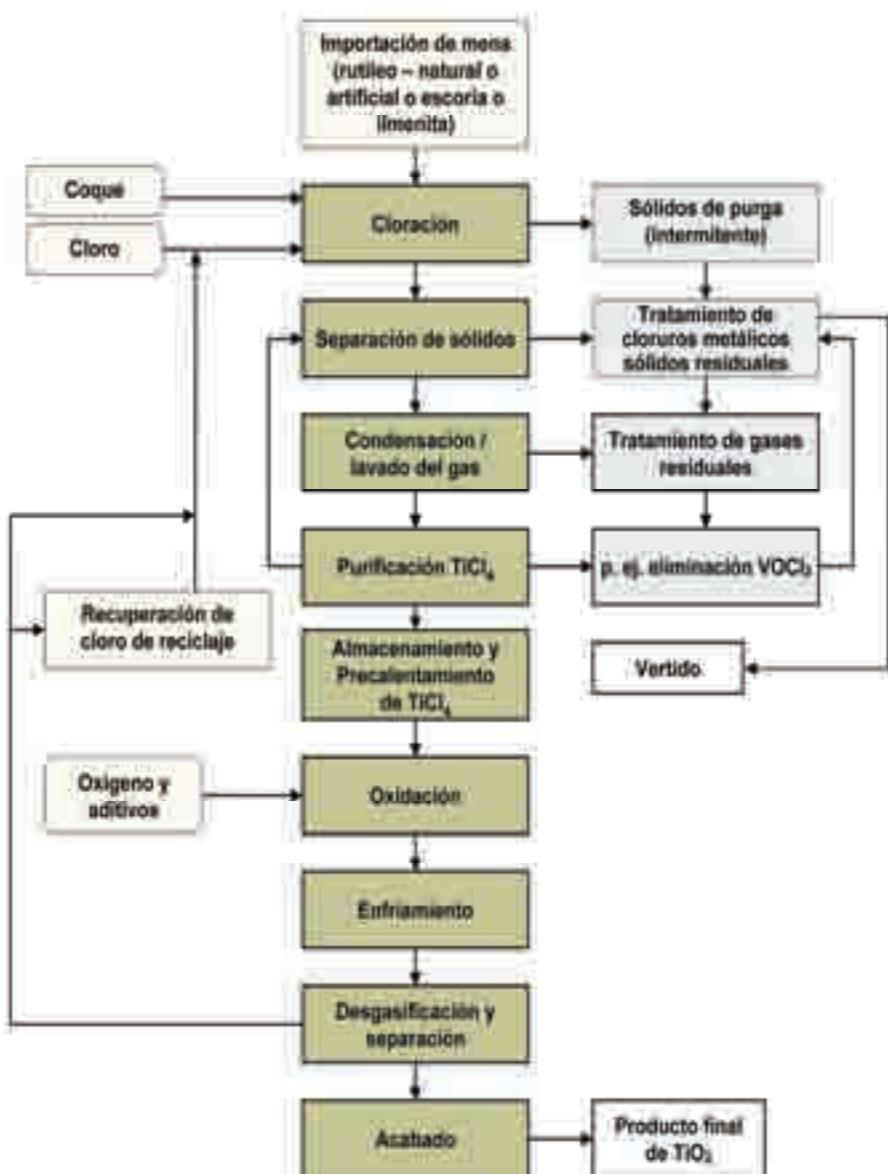


Figura 3.2: Diagrama de flujo esquemático – procedimiento del cloruro del TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

A la hora de tomar decisiones con respecto a las materias primas básicas hay que tener en cuenta distintos factores (factor económico, operabilidad de la plan-

ta, calidad del producto, coste de reducción, tratamiento de residuos, etc.) que pueden ir variando con el tiempo. La materia prima, con la pureza necesaria, se adquiere de acuerdo con una serie de especificaciones establecidas como parte de la estrategia de compra de materias primas. La cuestión de las impurezas es uno de los aspectos más críticos y, por lo tanto, el control de la pureza del mineral de titanio desempeña un papel esencial en el proceso de producción.

Hay aquí dos cuestiones clave. Por un lado, ciertas impurezas de los metales pesados no son admisibles dado que los niveles de trazas en el producto final pueden influir en la blancura y en el brillo. Por otro lado, están los niveles de trazas de los materiales radioactivos que se producen de forma natural conocidos como NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) que están presentes en algunos minerales. Esto significa que, con estas materias primas, el tratamiento está sujeto a la Directiva 96/29/Euratom [22, Euratom, 1996], lo que puede implicar que la manipulación del mineral y la eliminación de ciertos residuos requieran la evaluación de la exposición.

Las empresas tienen que tomar todas las medidas preventivas necesarias para proteger al personal y al medio ambiente con arreglo a lo exigido en el Euratom.

La otra materia prima sólida importante es el coque, que se necesita en forma granular adecuada para la fluidización en el proceso de cloración.

En los casos en los que es necesario el secado, se generan emisiones gaseosas normales procedentes de los hornos (NO_x , SO_x , etc.). No obstante, la cuestión principal a la hora de preparar las materias primas en el emplazamiento son las emisiones de polvo que se originan durante el traslado de los materiales. Por lo general, esto se controla mediante la manipulación del mineral en sistemas cerrados mantenidos a presión reducida en los que el polvo se recoge en los ciclones y en los filtros para su reutilización.

La Tabla 3.7 muestra los componentes de las principales materias primas minerales para la industria del dióxido de titanio basándose en el procedimiento del cloruro.

Tipo de materia prima	Componen-te	Proporción (porcentaje de contenido en masa)
Rutilo mineral	TiO_2	95 – 96%
Escoria	TiO_2	86 – 87%
Rutilo sintético	TiO_2	90 – 93%

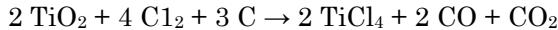
Tabla 3.7: Componentes en las principales materias primas minerales para la industria del dióxido de titanio [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Otra materia prima principal que ataÑe a esta etapa es el cloro. El cloro se recicla de forma invariable durante el proceso y cualquier cloro de “reposición” se importa en forma de líquido por medio de cisternas. La peligrosa naturaleza del cloro es la principal propiedad que influye en el diseño básico del procedimiento del cloruro. Esto significa que las etapas iniciales primarias del proceso (el “black end”) están totalmente cerradas y poseen una elevada integridad. En Europa todos los procesos están controlados por las disposiciones de la Directiva Seveso II [23, El Consejo de la UE, 1996] y por la Directiva de armonización del dióxido de titanio [21, El Consejo de la UE, 1992], en las que se exige que se lleven a cabo evaluaciones detalladas de los peligros y se reduzcan las emisiones de cloro en el medio ambiente. El cloro se suministra a través de tuberías por ferrocarril o carretera dependiendo de la ubicación del emplazamiento.

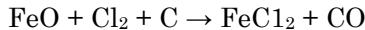
El oxígeno gaseoso puro es fundamental para garantizar la completa oxidación del tetracloruro de titanio. Éste se obtiene normalmente de fuera del emplazamiento a través de tuberías. Sin embargo, puede resultar rentable tener una planta de licuefacción cerca del emplazamiento de TiO₂. El gas de nitrógeno (que se obtiene de la misma fuente) se emplea, cada vez más, como gas de purga de prensaestopas para minimizar la entrada de humedad.

3.2.2.2 CLORACIÓN

El mineral que contiene dióxido de titanio y coque se alimenta en un reactor de lecho fluidizado donde tiene lugar una reacción exotérmica a 1000 °C con cloro gas. La primera reacción es:



Las impurezas tales como el óxido de hierro reaccionarán de forma similar:



Las impurezas como la sílice y el circonio no se cloran y se pueden acumular en el reactor. Sin embargo, existe una atracción natural y un arrastre de los finos junto con los gases residuales, lo que puede ser suficiente para prevenir su acumulación. En caso contrario, los sólidos precisan una eliminación periódica. Los reactores pueden necesitar que se sustituya completamente el lecho aproximadamente una vez al año.

En una planta se separa el coque y el material del lecho sin reaccionar y se reutiliza como alimentación de materia prima.

3.2.2.3 SEPARACIÓN DE SÓLIDOS

Los vapores resultantes del tetracloruro de titanio más otras impurezas volátiles del cloruro metálico se enfrián con TiCl_4 frío reciclado, lo que permite la eliminación de algunas impurezas.

3.2.2.4 TRATAMIENTO DE CLORUROS METÁLICOS DE RESIDUOS SÓLIDOS

Los cloruros metálicos sólidos se neutralizan normalmente con cal, lo que convierte a los metales residuales en insolubles antes de eliminarlos en el vertedero como residuo sólido. Tradicionalmente se han llevado a cabo muchos intentos para tratar los cloruros metálicos con el fin de recuperar el cloro. Por norma general, se ha realizado así al objeto de utilizar materias primas con un contenido más bajo en TiO_2 (por ejemplo la ilmenita). Sin embargo, este procedimiento nunca ha tenido éxito comercial. En uno de los emplazamientos, el mineral y el coque se separan del flujo de cloruro metálico antes de esta etapa y se filtran y se almacenan para su reutilización como materia prima. En otro emplazamiento, el coque separado se vende con fines comerciales y también se comercializa el cloruro ferroso (FeCl_2).

3.2.2.5 CONDENSACIÓN

La mayor parte del tetracloruro de titanio se condensa del flujo de gas y se bombea a una instalación de almacenamiento adecuada. Casi todas las impurezas y el tetracloruro se separan del flujo de gas mediante el lavado a chorro con tetracloruro frío, que también se bombea al almacenamiento. A continuación se pasa este flujo de gas para su tratamiento de gases residuales.

3.2.2.6 TRAMIENTO DE GASES RESIDUALES

Véase la Sección 3.2.2.14 más abajo – Sistemas de reducción de gases.

3.2.2.7 DESTILACIÓN

Posteriormente se realiza una purificación del TiCl_4 por destilación y el producto destilado se almacena para utilizarlo en usos posteriores o para su exportación.

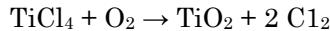
3.2.2.8 SEPARACIÓN DEL OXICLORURO DE VANADIO

El oxicloruro de vanadio tiene unas propiedades térmicas similares al tetracloruro de titanio. No se separa en las etapas anteriores de la destilación y, ade-

más, no se separaría por destilación fraccionada convencional. La separación se obtiene añadiendo una cantidad apropiada de aceite mineral u orgánico al líquido que se va a destilar. El oxicloruro de vanadio forma complejos con este aceite y se separa en forma de lodo que se vuelve a reciclar en la separación de sólidos de donde se retira del flujo del proceso.

3.2.2.9 OXIDACIÓN

Desde el almacenamiento, el tetracloruro de titanio líquido y el oxígeno se precalientan antes de mezclarse. La oxidación del $TiCl_4$ a dióxido de titanio y cloro se realiza entre $900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1500 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (intervalo total entre $900 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$), bien en un horno de arco de plasma o bien en horno caldeado con tolueno, usando inyección de oxígeno [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001]. La reacción que se produce es:



La etapa de oxidación se emplea para controlar la calidad final del tamaño del cristal de TiO_2 , que permite que el producto se utilice como pigmento. Con el fin de apoyar este proceso se utilizan cloruros metálicos ligeros (normalmente de aluminio y de metales alcalinos). Los productos de la reacción se enfrián, el polvo de dióxido de titanio se recoge en filtros de mangas y el cloro se recicla.

También hay que describir el suministro y el almacenamiento de oxígeno. De las cinco instalaciones de cloruro, a las que se hace referencia en el presente documento, el suministro de cuatro se realiza a través de tuberías, y la producción y el almacenamiento del oxígeno líquido se efectúan en emplazamientos lejanos. Uno de los emplazamientos tiene un proveedor local y cuenta con instalaciones de producción y almacenamiento en una planta adyacente. El plan consiste en suministrar bajo demanda únicamente cantidades limitadas de almacenamiento líquido para cubrir el mantenimiento y el tiempo de parada no planificado. El consumo energético y las emisiones asociadas se incluyen en el estudio del análisis del ciclo de vida – véase la Sección 3.4.5.

3.2.2.10 ENFRIAMIENTO Y SEPARACIÓN

El flujo de productos de la oxidación es una mezcla de cloro, oxígeno y polvo de dióxido de titanio. Una vez que salen del reactor, se enfrián mediante refrigeración por agua indirecta. El dióxido de titanio forma un lodo con el agua y se transfiere a la etapa de acabado (véase la Sección 3.3.2.9). El tratamiento de acabado es similar al del procedimiento del sulfato, incluyendo el acondicionamiento con aditivos.

El cloro se separa de una de estas dos formas: en la primera (el proceso más antiguo) el cloro se absorbe/se desorbe en tetracloruro de titanio líquido antes de volver a la cloración. En el segundo proceso, el cloro de la oxidación se recicla directamente a la cloración [26, EIPPCB, 2003]. Las etapas básicas del proceso son similares.

3.2.2.11 PROCESO DE ABSORCIÓN/DESORCIÓN

En la etapa de oxidación del proceso más antiguo, el óxido se separa del gas portador que está constituido fundamentalmente de cloro. El dióxido de titanio forma un lodo con agua y se envía para su acabado. El cloro gas se saca de los filtros y, a continuación, se absorbe en una columna de absorción en tetracloruro de titanio líquido. Este líquido se almacena al tiempo que los gases de cola pasan a un tren de lavado para eliminar el cloro residual y los materiales inertes pasan a la chimenea del proceso principal.

El cloro se recupera por desorción del tetracloruro de titanio líquido. El cloro reciclado se licua y se almacena o directamente se emplea en la sección de cloración.

3.2.2.12 PROCESO DE RECICLADO DIRECTO DEL CLORO

Este proceso incluye el reciclado directo del cloro, desde la oxidación a la cloración, mediante el funcionamiento de los reactores de oxidación a una presión superior que los cloradores. Es necesario que tanto el sistema del proceso de oxidación como el de cloración estén sincronizados con precisión. Tanto en el proceso de recuperación de cloro nuevo como en el de cloro antiguo, los sistemas de separación de gas del sólido son similares.

3.2.2.13 ACABADO

El acabado es común tanto para el procedimiento del cloruro como el del sulfato – véase la Sección 3.3.2.9.

3.2.2.14 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE GASES

Los gases residuales de la cloración que contienen monóxido de carbono (no presente si hay un oxidador térmico en la línea del proceso – véase más abajo), dióxido de carbono, con algo de cloruro de hidrógeno y tetracloruro de titanio, pasan a través del tren de lavado. Los lavadores acuosos absorben el HCl y, a con-

tinuación, el lavado cáustico elimina cualquier traza de cloro que pueda “deslizarse” desde la etapa de reacción.

Se puede conseguir mediante el empleo de un lavador cáustico especializado con una inyección de solución cáustica de reserva o mediante la inyección directa de sosa cáustica en un lavador acuoso en el caso que se detecte la presencia de cloro. Cuando se produce hipoclorito de sodio, se puede vender o transformar catalíticamente en agua salada o oxígeno antes de la descarga.

Es factible producir ácido clorhídrico de calidad comercial en la primera etapa del lavado empleando agua desmineralizada. Así se realiza en una serie de fábricas europeas.

En los últimos años se han instalado convertidores térmicos para transformar el monóxido de carbono y el sulfuro de carbonilo (COS) de los gases de cola a dióxido de carbono y dióxido de azufre que reducen la toxicidad de los gases de descarga. Hay variaciones específicas en los diferentes emplazamientos:

- los gases se lavan con 14 y 28% de ácido en lavadores, luego se llevan a un convertidor térmico y posteriormente a un lavador final o bien se envían directamente a un lavador cáustico final. Un 28% del ácido clorhídrico se comercializa como coproducto. El hipoclorito no se vende. Los residuos cáusticos se neutralizan con otros efluentes generados en el emplazamiento;
- al lavador de ácido le sigue un convertidor térmico. El ácido clorhídrico no se vende. Se produce hipoclorito;
- tras el lavador de ácido viene un lavador cáustico o un convertidor térmico dependiendo de la ubicación. El ácido clorhídrico se vende como coproducto. El azufre se extrae del flujo del convertidor térmico para su comercialización. No se produce hipoclorito.

Las restantes ventilaciones y alivios de presión desde el proceso y las áreas de almacenamiento (particularmente cloro) se lavan normalmente con una solución de sosa cáustica.

Véase también el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) y la Sección 8.2.4.1.

3.2.2.15 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE SÓLIDOS

Los residuos sólidos de las etapas de cloración, que están formados por cloruros metálicos, coque y ciertos minerales, se neutralizan en un lodo de creta o de cal. Los metales se precipitan y se estabilizan y la torta del filtro se lleva al vertedero al tiempo que el filtrado acuoso se vierte al medio acuoso adecuado.

De forma alternativa, los residuos sólidos pueden tratarse mediante un proceso especial que los convierte en subproductos de ácido clorhídrico y óxidos. El proceso de conversión implica calentar los cloruros a la atmósfera para formar HCl y dejar los óxidos y el coque sin reaccionar como residuo sólido. Se puede extraer el vapor con una caldera de recuperación de calor. El proceso tiene potencial para producir un óxido relativamente inerte que pueda utilizarse como carga inerte. También permite que el contenido de cloro de los residuos se utilice como ácido clorhídrico. En los casos en los que se comercializa el ácido normalmente se neutraliza el excedente del mismo.

Se puede emplear arena, sal (o TiO_2 granular) para limpiar el dióxido de titanio del enfriador de oxidación. Se separa a través de tolvas con esclusas o tamices de arena y se envía al vertedero o se reutiliza.

3.2.2.16 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE LÍQUIDOS

Las emisiones líquidas del proceso se tratan de formas muy variadas. Pueden ser parte integral de los sistemas de tratamiento de gases y sólidos que habitualmente permiten neutralizar la acidez residual y precipitar los cloruros metálicos solubles. Se puede producir una cantidad significativa de efluente en la sección de acabado de la planta. Este líquido está compuesto de soluciones ligeramente alcalinas de sulfatos y cloruros metálicos alcalinos junto con sólidos en suspensión (TiO_2) que se originan del proceso de recubrimiento. Estas variaciones implican que el efluente final pueda ser ácido o alcalino. En cualquier caso, los límites autorizados en la composición del efluente vienen determinados por la naturaleza del medio receptor.

Véase también el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) y la Sección 8.3.4.

3.2.2.17 COPRODUCTOS PARA VENTA O REUTILIZACIÓN

Tal y como se ha descrito anteriormente, los diferentes sistemas de tratamiento de emisiones producen coproductos distintos. Se trata de hipoclorito de sodio, ácido clorhídrico, coque, cloruro de hierro, granza de óxido de metal, solución de TiOCl_2 y torta de azufre (véase también la Sección 7.4).

3.2.2.18 TETRACLORURO DE TITANIO PURIFICADO PARA VENTA

Por lo menos en una planta europea de TiO_2 , basada en el procedimiento del cloruro, se vende una pequeña parte del TiCl_4 purificado fuera de la planta. Con

este fin, existe una instalación de almacenamiento que está también sujeta a las disposiciones de la Directiva Seveso II [23, El Consejo de la UE, 1996].

La coproducción del $TiCl_4$ purificado viene determinada por diversas razones, entre ellas, la demanda del mercado (también para el $TiCl_4$ utilizado en el sistema de nucleación en el procedimiento del sulfato para el dióxido de titanio), y la posibilidad de aligerar la carga del proceso en la unidad final de la planta (oxidación, enfriamiento, separación) y ajustar de forma óptima el equilibrio energético en la planta.

3.2.3 Consumo actual y niveles de emisión – el procedimiento del cloruro

3.2.3.1 RESULTADOS MEDIOAMBIENTALES ACTUALES

Todos los datos provienen de los cinco emplazamientos europeos que utilizan el procedimiento del cloruro corresponden al año 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Al objeto de salvar la brecha que separa el año 1999 y la época actual, en las Sección 3.2.3.7 y 3.3.3.6 se presentan dos resúmenes de casos de estudio con los resultados medioambientales de dos emplazamientos en 2002, uno con el procedimiento del cloruro y el otro del sulfato. Para las etapas principales del proceso también se muestran los datos sobre las emisiones a la atmósfera y al agua así como los residuos al suelo. De forma similar, se facilita el consumo energético y de agua pero las unidades del proceso están menos pormenorizadas.

Salvo que se indique lo contrario, las emisiones y los consumos se expresan en kilogramos por tonelada de pigmento de dióxido de titanio y, dado el caso, se incluyen las emisiones basadas en el volumen.

3.2.3.2 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS

3.2.3.1 *Cloración*

Consumo de mineral

El contenido en TiO_2 de las principales materias primas varía entre el 85 y el 95% y la mayor parte de los emplazamientos emplean una selección de estos materiales. Por tal motivo, la comparativa directa de los consumos no es muy significativa [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Se puede efectuar una comparativa más útil analizando el caudal de TiO_2 . Se observa que el consumo medio es de 1075 kg de TiO_2 (en materia prima) por tonelada de pigmento de TiO_2 , con una variación inferior al 5%. Incluso en este punto no se pueden sacar demasiadas conclusiones entre los datos máximos y mínimos porque se han obtenido de dos o más

tratamientos distintos (incluyendo mezclas), lo que, en ocasiones, indica que el consumo está sobrevalorado o infravalorado [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Suministro	1075	1145	975

Tabla 3.8: El contenido de TiO₂ en las principales materias primas [20, CEFIC-TDMA, 2004]

La cifra mínima en este cuadro puede provocar cierta confusión puesto que parece indicar una eficiencia de reacción superior al 100%. Sin embargo, como se observa en la Tabla 3.8, los resultados se expresan en kilogramos por tonelada de pigmento de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Para que conste, el intervalo de consumo de mineral es de 1.060 – 1.189 kg/tonelada de pigmento [20, CEFIC-TDMA, 2004]. El gráfico refleja una alta eficiencia fisicoquímica del proceso de cloración.

Consumo de cloro

Tal y como se ilustra en la Tabla 3.9, el cloro gas se emplea como producto intermedio en el proceso. La mayor parte del mismo se recupera para su reutilización. Sin embargo, una parte se emplea para clorar las impurezas en las materias primas.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Cloro	201	300	114

Tabla 3.9: Consumo de cloro

La variación en el consumo es una función directa del nivel de impurezas en la materia prima que experimentará la cloración al mismo tiempo que el TiO₂.

Consumo de coque

La reacción de cloración necesita carbón. Éste se suministra a través de coque de alta calidad que se añade de forma continua al lecho fluidizado.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Coque	366	429	285

Tabla 3.10: Consumo de coque

Como se desprende de la Tabla 3.10 reproducida más arriba, el consumo de coque puede ir en función del diseño del clorador, en concreto, de las velocidades de fluidización permitidas. En los últimos años se tiende a funcionar a velocidades más elevadas, lo que incrementa la elutriación de partículas no cloradas (tanto mineral como coque) y reduce la necesidad de detener y purgar estos “inertes”. Esto se paga con un aumento en el consumo de coque que, a cambio, ofrece el potencial para la recuperación, reutilización o venta del coque recuperado.

3.2.3.2.2 *Tratamiento de separación de sólidos y cloruros metálicos de residuos sólidos*

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Cal	137	220	91
Carbón	90		

Tabla 3.11: Consumo de cal y carbón

Se utilizan diversos métodos novedosos para reducir los sólidos residuales y transformarlos en coproductos útiles. Un emplazamiento utiliza carbón en un reactor de lecho fluidizado para descomponer los cloruros metálicos en granza de óxido metálico y ácido clorhídrico a un valor nominal del 18%.

Ahora bien, desde el punto de vista técnico este proceso es muy problemático. En la actualidad se está analizando con detenimiento si, en su forma actual, es efectivo tanto desde el punto de vista medioambiental como económico [20, CEFIC-TDMA, 2004]. El cloruro de hierro se extrae por otro proceso (véase la Sección 7.4). Tal y como se presenta en la Tabla 3.11 anterior, la cal se emplea para neutralizar el excedente de ácido y para estabilizar los cloruros metálicos residuales.

3.2.3.2.3 *Purificación del TiCl₄*

De acuerdo con lo presentado en Tabla 3.12 más abajo, se emplea aceite mineral o vegetal para formar complejos con el vanadio.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Aceite	5	10	2

Tabla 3.12: Consumo de aceite

3.2.3.2.4 *Oxidación*

De acuerdo con lo presentado en la Tabla 3.13, para oxidar el tetracloruro de titanio es necesario el oxígeno puro. Algunos emplazamientos queman tolueno [42, UBA-Alemania, 2001] para obtener el calor necesario que otros obtienen mediante un arco eléctrico (de plasma) [20, CEFIC-TDMA, 2004]. En la mayoría de los casos, el suministro de oxígeno en forma de gas se realiza a través de tuberías ya que la planta de licuefacción y almacenamiento está ubicada lejos.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Oxígeno	467	573*	395
Tolueno	(incluido en el equilibrio energético)		

* Un valor alto del emplazamiento para 1999 por problemas de cloración que se resolvieron mediante un excedente de oxígeno.

Tabla 3.13: Oxígeno puro usado para oxidar el tetracloruro de titanio

3.2.3.2.5 *Enfriamiento y separación*

Los sólidos abrasivos se emplean para limpiar mediante raspado los enfriadores primarios, según se muestra en la Tabla 3.14.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
Arena de sílice	49	73	26
Sal de roca	16	29	7

Tabla 3.14: Consumo de sólidos abrasivos

3.2.3.2.6 *Acabado*

Aunque para el acabado se emplean algunas materias primas, en este contexto no son significativas o bien se abordan en otras secciones (p. ej. para sosa cáustica véase el cuadro más abajo).

3.2.3.2.7 *Sistemas de reducción de gases*

Los gases que se emiten del proceso descrito más arriba se lavan con HCl y el excedente de HCl se reutiliza. Los gases se lavan con solución de sosa cáustica y se transforman en hipoclorito de sodio para su reventa o descomposición. En la

Tabla 3.15 se muestra el consumo de la solución de sosa cáustica. Hay una serie de configuraciones diferentes de estos sistemas.

Material	Media kg/t de TiO ₂	Máx kg/t de TiO ₂	Mín kg/t de TiO ₂
NaOH	104	178	7

Tabla 3.15: Consumo de la solución de sosa cáustica

3.2.3.2.8 *Sistemas de reducción de líquidos*

No se observa un consumo significativo de materias excepto la cal que ya se incluyó en la Sección 3.2.3.2.2.

3.2.3.3 CONSUMO DE SERVICIOS BÁSICOS – ENERGÍA Y AGUA

3.2.3.3.1 *Energía*

Como se muestra en la Tabla 3.16 más abajo, basada en datos recopilados en 1999, el consumo energético total para la producción de un pigmento de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro se situaba entre 17 y 29 GJ/t con un valor medio aproximado de 25 GJ/t.

Estos datos también se basaban en la aplicación de una técnica que utilizaba energía extra para la absorción y la desorción del cloro (al menos 4 GJ/t de pigmento). Sin embargo, esta técnica ha dejado de emplearse en la industria comunitaria de dióxido de titanio.

En 2005, la industria de TiO₂ de la Unión Europea no facilitó una serie de datos en los que se pormenorizara el consumo energético. A pesar de ello y habida cuenta de los avances realizados en eficiencia energética, se ha observado que el nivel superior de consumo energético total para el procedimiento del cloruro se sitúa actualmente entre 21 y 23 GJ/t y en una media de 17 a 22 GJ/t de pigmento [85, EIPPCB, 2004-2005] (véase la Tabla 3.29 más abajo que ilustra una clara tendencia a la baja en el consumo energético entre 1999 y 2002 en Greatham, Reino Unido).

Véase también [42, UBA-Alemania, 2001], donde la demanda de energía en 2001 (datos medios) para el procedimiento del cloruro en una planta en Leverkusen, Alemania, se estimó en un nivel de 18,8 GJ/t dedicándose 6,1 GJ/t para la fabricación del TiO₂ y 12,7 GJ/t de pigmento para los tratamientos posteriores.

La Tabla 3.16 muestra el consumo energético en 1999 de las principales áreas de producción [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Se trata de consumos energéticos de los emplazamientos que no incluyen la energía utilizada en la producción de materias primas (mineral, oxígeno, etc.). Estos consumos se han tenido en cuenta en el análisis del ciclo de vida – véase la Sección 3.4.5. [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Emplazamiento/proceso	Cloruro (media)	Cloruro (máximo)	Cloruro (mínimo)
Fecha/año	1999	1999	1999
Energía: consumo de TiO₂ en la preparación del mineral para la oxidación (*)			
Electricidad GJ/t	2,3	3,3	1,5
Vapor GJ/t	2,4	7,6	1,3
Gas GJ/t	3,2	6,6	1,3
Energía: consumo de TiO₂ en el acabado			
Electricidad GJ/t	2,6	5,7	0,8
Vapor GJ/t	6,9	1,4	7,1
Gas GJ/t	5,7	1,2	2,8
Energía: tratamiento de efluente			
Electricidad GJ/t	1,7	2,9	0,5
Vapor GJ/t	0,0	0,0	0,0
Gas GJ/t	0,0	0,0	0,0
Fueloil pesado GJ/t	0,0	0,0	0,0
Energía total por emplazamiento	24,8	28,7	17,4

(*) Datos de consumo energético medio y máximo de 1999 hasta el paso de oxidación que incluyen la operación de reciclado de cloro con un mayor consumo indirecto de energía en algunos emplazamientos. Esta técnica ya no se emplea en la industria de TiO₂ en la UE.

Tabla 3.16: Consumo energético en la producción del TiO₂ basada en el procedimiento del cloruro en 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Cabe señalar asimismo [20, CEFIC-TDMA, 2004] que los diferentes emplazamientos utilizan diferentes fuentes de energía para realizar la misma función, de aquí que las columnas con los datos de 1999 son la media, el dato máximo y el dato mínimo de todos los emplazamientos, lo que permite explicar las variaciones [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Al igual que en el procedimiento del sulfato, se ha simplificado el análisis del consumo energético [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Tal y como se ha explicado anteriormente, se necesita relativamente poca energía para el tratamiento de efluentes dado que éste se realiza de forma efectiva en la planta de producción de materias primas durante el aumento de contenido de TiO₂ en la materia prima [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.3.2 *Agua*

En la Tabla 3.17 se observa una amplia disparidad en el consumo de agua que no es fácil de explicar. Es probable que la disponibilidad de agua local influya en cierto modo [20, CEFIC-TDMA, 2004]. El consumo de agua es una cuestión muy compleja y resulta complicado efectuar una comparativa directa entre emplazamientos. Sin embargo, puede ayudar a establecer los objetivos para reducir el consumo anual de agua, incluyendo la reutilización del agua.

Emplazamiento/proceso	Medias de cloruro (m ³ /tonelada)	Máx. de cloruro (m ³ /tonelada)	Mín. de cloruro (m ³ /tonelada)
Fecha/año	1999	1999	1999
Tratada	21,49	43,14	10,95
No tratada	11,0	17,0	0,0
Agua tratada para generación de vapor	1,82	3,65	0,76
Total agua por emplazamiento	34,5	48,0	22,6

Tabla 3.17: Consumo de agua para el procedimiento del cloruro

Los datos anteriores hacen referencia al valor medio, máximo y mínimo de todos los emplazamientos, lo que permite explicar las variaciones. Esto implica que los totales citados no sean necesariamente las sumas de las columnas [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.4 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Dada la naturaleza de los principales procesos, la mayor parte de los efluentes gaseosos pasan por un sistema de lavado común y salen a la atmósfera a través de una sola chimenea. Con el objetivo de evaluar la efectividad y la eficiencia de las unidades primarias del proceso, se han asignado las principales emisiones gaseosas a su fuente más probable.

3.2.3.4.1 *Importación y preparación de la materia prima*

En este apartado la cuestión más importante es el polvo. Además, la etapa de preparación constituye una fuente intermitente de emisiones de polvo. Existe una amplia disparidad en la frecuencia de las mediciones en los diferentes emplazamientos debido a sus regímenes particulares. Por ejemplo, en un emplaza-

miento no se efectúan mediciones de forma rutinaria pero sí se emplean supervisones del personal. Esto hace que la combinación de datos sea difícil. En la Tabla 3.18 se presentan las emisiones de polvo y NOx.

Emisiones a la atmósfera		
Sustancia emitida	Polvo	NOx
Método de tratamiento	Filtros de mangas	
kg/t de TiO₂ (media)	0,002	0,008
kg/t de TiO ₂ (máx)	0,005	0,016
kg/t de TiO ₂ (mín)	0,000	0,000
Periodo de recogida	1999	1999
Número de datos (media)	91750	4000
Valor típico basado en el volumen	Polvo	NOx
mg/Nm³ (media)	18	54

Tabla 3.18: Emisiones de polvo y NOx–producción del TiO₂ mediante el procedimiento del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004]

El NOx se emite en los gases residuales del calentador cuando existe necesidad de secar la materia prima. En un emplazamiento se seca el mineral y el coque recuperado.

3.2.3.4.2 Cloración

En Tabla 3.19 a continuación se presentan las emisiones a la atmósfera originadas en las etapas de cloración.

Emisiones a la atmósfera							
Sustancia emitida	Cl ₂	CO	COS	CO ₂	SO ₂	NOx	HCl
Método de tratamiento	Oxidador seguido de lavado con agua, ácido o cal						
kg/t de TiO₂ (media)	0,003	159	2,39	923	1,14	0,10	0,10
kg/t de TiO ₂ (máx)	0,008	297	3,99	1790	4,00	0,12	0,16
kg/t de TiO ₂ (mín)	0,000	0	0,00	56	0,01	0,07	0,05
Periodo de recogida	1999	1999	1999	1999	1999	1999	1999
Número de datos (media)	18	15	8	11	11	11	192
Valor típico basado en el volumen	Cl₂	CO	COS	CO₂	SO₂	NOx	HCl
mg/Nm³ (media)	1	1570	21	49344	286	51	35

Tabla 3.19: Emisiones a la atmósfera derivadas de la cloración – producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro. [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Las emisiones de cloro son poco frecuentes y se controlan mediante el lavado de agua o lavado cáustico, normalmente en torres de pulverización fijas para obte-

ner la máxima eficiencia. En el gas residual quedan pequeñas cantidades de HCl. Actualmente todos los emplazamientos tienen oxidadores térmicos para la combustión del CO y COS.

El calor generado en la etapa del oxidador se recupera para generar vapor. Los datos también reflejan la puesta en servicio y el arranque de algunas unidades en el año de la medición (1999). Se emplea gas natural para quemar COS y CO originando emisiones de NO_x, CO₂ y SO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004].

En lo que respecta a las emisiones de SO₂ cabe señalar que los datos de 1999, mencionados anteriormente en la Tabla 3.19, representaban un contenido de azufre del 0,8 al 1,0% en la entrada de coque de petróleo de alimentación empleado en el proceso [20, CEFIC-TDMA, 2004]. En cambio se ha constatado que en 2005 sólo se podía comprar coque con un contenido en azufre del 1,0 al 1,8%, lo que provocaba emisiones más elevadas de SO₂ por el proceso [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.3.4.3 Separación de sólidos

Sustancia emitida	HCl
Método de tratamiento	Lavado ácido
kg/t de TiO₂ (media)	0,0037
kg/t de TiO ₂ (máx.)	0,0070
kg/t de TiO ₂ (mín.)	0,0003
Periodo de recogida	1999
Número de datos (media)	2

Tabla 3.20: Datos sobre emisiones de cloruro de hidrógeno

Los datos sobre las emisiones de cloruro de hidrógeno presentados en la Tabla 3.20 corresponden a un emplazamiento y no hay datos disponibles basados en el volumen.

3.2.3.4.4 Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos

Emisiones a la atmósfera			
Sustancia emitida	NO _x	HCl	Polvo
Método de tratamiento	Combustión	Lavador	Ninguno
kg/t de TiO₂ (media)	1,40	0,6	0,5
Periodo de recogida	1999	1999	1999
Número de datos (media)	4	Continuo	4

Tabla 3.21: Emisiones a la atmósfera procedentes del tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos

Tal y como se observa en la Tabla 3.21, todas las emisiones provienen del emplazamiento que trata sus cloruros metálicos en un lecho fluidizado calentado con carbón, donde los gases residuales se templan y se lavan. No hay datos disponibles basados en el volumen.

3.2.3.4.5 *Condensación*

No se asignan emisiones gaseosas a la condensación pero es probable que parte del HCl residual se origine a partir de aquí.

3.2.3.4.6 *Tratamiento de gases residuales*

Véase la Sección 3.2.3.4.9 más abajo – Sistemas de reducción de gases.

3.2.3.4.7 *Oxidación*

Todos los emplazamientos emplean gas o vapor para precalentar el tetracloruro llevado a la etapa de oxidación. En Tabla 3.22 se presentan los datos de emisión de uno de estos emplazamientos.

Emisiones a la atmósfera	
Sustancia emitida	SO₂
Método de tratamiento	Ninguno
kg/t de TiO₂ (media)	0,14
Periodo de recogida	1999
Número de datos (media)	6
Valor típico basado en el volumen	SO₂
mg/Nm³ (media)	2

Tabla 3.22: Emisiones a la atmósfera procedentes de la oxidación

3.2.3.4.8 *Acabado*

El polvo es la principal fuente de preocupación y siempre se toman estrictas medidas de control para mantenerlo al mínimo. Se trata de una cuestión de higiene en el trabajo y también de una cuestión medioambiental. En la Tabla 3.23 se presentan las emisiones de polvo y NOx procedentes de la sección de acabado.

Emisiones a la atmósfera		
Sustancia emitida	Polvo	NOx
Método de tratamiento	Filtros de mangas	
kg/t de TiO₂ (media)	0,158	0,020
kg/t de TiO ₂ (máx.)	0,400	0,020
kg/t de TiO ₂ (mín.)	0,002	0,020
Periodo de recogida	1999	1999
Nº de datos (media)	7	4
Nº de datos (máx.)	18	4
Nº de datos (mín.)	1	4
Valor típico basado en el volumen	Polvo	NOx
mg/Nm³ (media)	21	

Tabla 3.23: Emisiones de polvo y NOx, sección de acabado –producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.3.4.9 *Sistemas de reducción de gases*

En principio, se usan dos sistemas de reducción. Ambos emplean trenes de lavado pero la diferencia reside en el medio líquido ya que uno utiliza sosa cáustica y produce hipoclorito de sodio como coproducto y el otro utiliza agua y produce ácido clorhídrico para su comercialización o reutilización. La elección de un sistema o de otro depende del mercado local para coproductos.

3.2.3.5 VERTIDOS AL AGUA

3.2.3.5.1 *Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos*

Las emisiones de metales al agua se presentan en la Tabla 3.24.

Vertidos al agua				
Método de tratamiento	Neutralización en caso necesario			
Sustancia emitida	Fe	Hg	Cd	Otros metales*
Periodo de recogida	1999	1999	1999	1999
Nº de datos (media)	75	130	156	209
Nº de datos (máx)	183	365	365	365
Nº de datos (mín)	12	52	52	52
kg/t de TiO₂ (media)	2,3	8,56 E - 06	5,76 E - 05	1.334
kg/t de TiO ₂ máx	8,8	2,00 E - 05	1,80 E - 04	2.000
kg/t de TiO ₂ mín	0,0001	1,60 E - 08	8,00 E - 08	0,003
Concentraciones típicas basadas en el volumen	Fe	Hg	Cd	Otros metales*
mg/litro	0,56	0,0002	0,0012	32,6

Nota: Los datos de la instalación de TiO₂ de Alemania, basada en el procedimiento del cloruro, se ajustan ampliamente a los datos mencionados anteriormente, ya que la emisión de cloruros metálicos de residuos sólidos después de la neutralización se expresa así: Fe – 0,011 kg/t de TiO₂; Hg – 2,2 E - 07 kg/t de TiO₂; Cd – 2,2 E - 07 kg/t de TiO₂; Otros metales – 0,0025 kg/t de TiO₂.

* Otros metales: manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti), cinc (Zn), cromo (Cr), plomo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu), arsénico (As). Cabe señalar que en el grupo de otros metales, el Ti y el Mn son mucho menos peligrosos para el medio ambiente que los restantes metales enumerados antes. El nivel de emisión de los metales restantes (V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As) se estima en <0,1 kg/t de pigmento de TiO₂ [85, EIPPCB, 2004-2005].

Tabla 3.24: Emisiones de metales al agua – producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001]

3.2.3.5.2 Condensación y lavado de gases

En la Tabla 3.25 se muestran las emisiones de ácido clorhídrico y los sólidos en suspensión al agua.

Vertidos al agua		
Método de tratamiento	Laguna	
Sustancia emitida	HCl	Sólidos en suspensión
Periodo de recogida	1999	1999
Número de datos (media)	365	365
kg/t de TiO₂ (media)	16	0,36

Tabla 3.25: Emisiones de ácido clorhídrico y sólidos en suspensión al agua

Se trata de información de un solo emplazamiento y debería tenerse en cuenta que el dato de HCl es relativamente alto y que ya se están realizando cambios para reducirlo. No existen concentraciones basadas en el volumen.

3.2.3.5.3 *Acabado*

En la Tabla 3.26 se registran las emisiones de sólidos en suspensión y los cloruros al agua.

Los sólidos en suspensión (que básicamente son partículas inertes de dióxido de titanio y, en algunos emplazamientos, sólidos provenientes del agua de río o de mar) son la única emisión acuosa importante que puede atribuirse a esta sección. Sin embargo, por razones de edición también se incluyen aquí los valores de ión cloruro para el efluente líquido. Cabe mencionar que de la sección de acabado se libera cierta cantidad de iones sulfato solubles que provienen del proceso de recubrimiento en forma de sulfato de sodio.

Vertidos al agua		
Método de tratamiento	Filtración, sedimentación	
Sustancia emitida	Sólidos en suspensión	Cloruros
Periodo de recogida	1999	
Nº de datos (media)	98	
Nº de datos (máx)	183	
Nº de datos (mín)	12	
kg/t de TiO₂ (media)	4,64	164
kg/t de TiO ₂ máx	11,10	330
kg/t de TiO ₂ mín	0,57	38
Concentración típica basada en el volumen	Sólidos en suspensión	Cloruros
mg/litro	5,23	185

Tabla 3.26: Emisiones de sólidos en suspensión y cloruros al agua – TiO₂ por el procedimiento del cloruro. [20, CEFIC-TDMA, 2004]

También debe señalarse que, en comparación con el intervalo de emisiones de cloruros al agua, es decir, de 38 a 330 kg/t de pigmento de TiO₂ característico en el procedimiento del cloruro tal y como se indica en la Tabla 3.13, la Directiva de armonización del TiO₂ 92/112/CEE limita las emisiones de cloruros al agua dependiendo de la materia prima de titanio utilizada, a saber:

- 130 kg de cloruro por tonelada de pigmento de TiO₂ para rutilo natural como materia prima;
- 228 kg de cloruro por tonelada de pigmento de TiO₂ para rutilo sintético;
- 450 kg de cloruro por tonelada de pigmento de TiO₂ para escoria utilizada como materia prima en el proceso de producción.

3.2.3.5.4 *Sistemas de reducción de gases*

No hay emisiones directas en esta sección. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las emisiones acuosas de los lavadores de gas en los emplazamientos forman parte del flujo del efluente líquido.

3.2.3.5.5 *Sistemas de reducción de líquidos*

Estos líquidos son una solución de sosa cáustica o ácido clorhídrico. De lo anterior puede desprenderse que la mayor parte de los procesos se diseñan de tal forma que se minimice la emisión de estas sustancias al medio acuoso.

3.2.3.6 RESIDUOS SÓLIDOS

3.2.3.6.1 *Cloración*

Residuos al suelo	
Sustancia emitida	Inertes (sólidos)
kg/t de TiO ₂ (media)	224

Tabla 3.27: Residuos enviados al vertedero desde la unidad de cloración

La Tabla 3.27 muestra un emplazamiento donde el soplado desde la sección de cloración se envía al vertedero. Para el año 2000 se espera una cierta recuperación de residuos.

3.2.3.6.2 *Tratamiento de cloruros metálicos de residuos sólidos*

Residuos al suelo	
Método de tratamiento	Neutralización o tostado
Sustancia emitida	Sólidos
kg/t de TiO ₂ (media)	397
kg/t de TiO ₂ máx	660
kg/t de TiO ₂ mín	99

Tabla 3.28: Niveles de emisión de sólidos procedentes del tratamiento de cloruros metálicos por neutralización o tostado

Tabla 3.28 presenta los niveles de emisión de sólidos procedentes del tratamiento de cloruros metálicos por neutralización o tostado. La cal se utiliza normalmente para convertir los metales pesados en insolubles de tal forma que el material sea adecuado para su eliminación en el suelo. Algunos emplazamientos separan el coque sin reaccionar para su venta o reutilización mientras que otros extraen el componente de hierro en forma de cloruro ferroso para su venta.

3.2.3.6.3 *Destilación y eliminación del oxicloruro de vanadio*

Aunque desde el punto de vista técnico esta sección produce sólidos para la eliminación, el material se transfiere internamente y se combina con residuos procedentes del tratamiento de cloruro metálico sólido – véase la Sección 3.2.3.6.2.

3.2.3.7 RESULTADOS MEDIOAMBIENTALES – GREATHAM WORKS 2002

El objeto del presente caso de estudio es salvar la brecha que existe con los datos de los resultados recogidos después de 1999. En agosto de 2002 se vivió el cierre de la planta más antigua de “black end” y en octubre de ese mismo año la puesta en marcha de la nueva instalación de dióxido de titanio ICON 2 (ICON = cloración y oxidación integradas). Desde el cierre de la instalación de Black End, se ha experimentado un gran avance en las existencias de productos químicos peligrosos y han comenzado los trabajos para su demolición.

La Figura 3.3 presenta el balance de la producción global para 2002 en Great-ham que ilustra las entradas y salidas principales del proceso de producción de dióxido de titanio basado en el procedimiento del cloruro.

Si se compara con 2001, se aprecia una reducción en la mayoría de las emisiones a la atmósfera y al agua. Esto se debe, en parte, a una pequeña disminución en la producción del emplazamiento debido al cambio del Black End al ICON 2.

La eliminación de residuos peligrosos muestra un aumento significativo aunque la mayor parte de este material, eliminado por el cierre de Black End de Great-ham, forma parte del programa de descontaminación/demolición.

Mejoras logradas en 2002:

- Planta de neutralización total – todos los efluentes líquidos ácidos provenientes del emplazamiento se tratan ahora antes de su descarga para neutralizar el ácido residual.
- Sustancias que reducen el ozono – la planta de refrigeración de Black End se desmanteló y se retiró el refrigerante.

Greatham
Balance de producción 2002
kg/t de pigmento de TiO₂

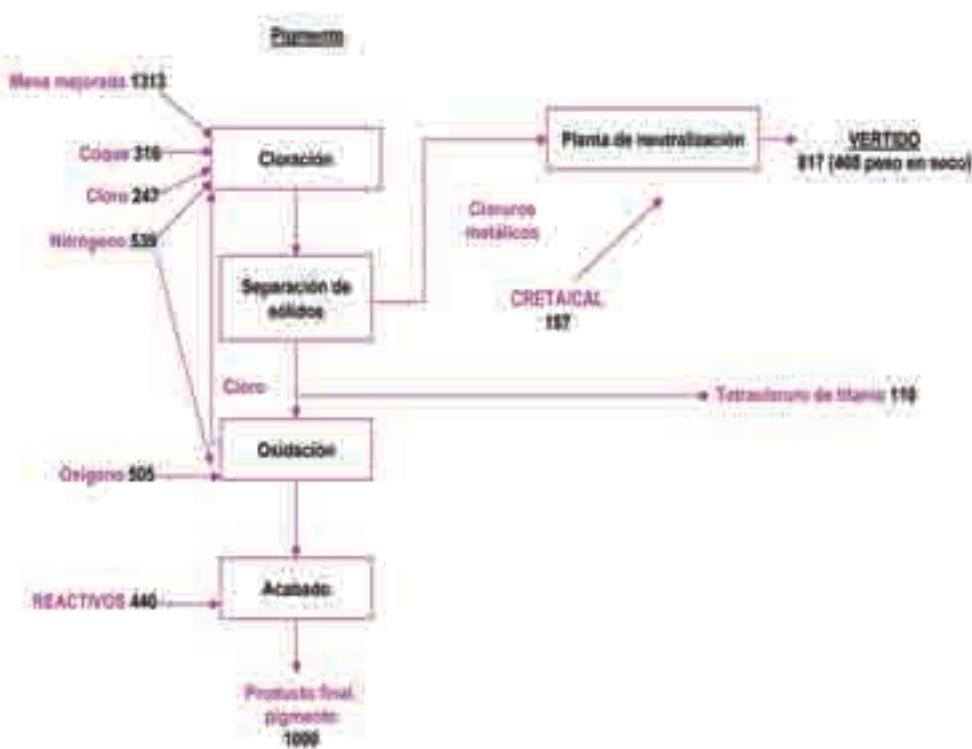


Figura 3.3: Principales entradas de materias primas y salidas de producción en el emplazamiento de Greatham en 2002 . [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En la Tabla 3.29 se muestran en detalle las emisiones anuales entre 1999 y 2002, en kilogramos por tonelada de TiO₂, registradas en la instalación de dióxido de titanio de Greatham Works basada en el procedimiento del cloruro.

	kg/tonelada 1999	kg/tonelada 2000	kg/tonelada 2001	kg/tonelada 2002
Vertidos al agua				
Ácido clorhídrico	16	13	13	12
Titanio (Ti)	0,8	0,6	0,5	0,6
Sólidos en suspensión	0,6	0,5	0,4	0,5
Manganeso (Mn)	0,6	0,6	0,4	0,5
Hierro (Fe)	0,28	0,55	0,67	0,61
Vanadio (V)	0,03	0,03	0,03	0,02
Cromo (Cr)	0,003	0,004	0,004	0,002
Cinc (Zn)	0,006	0,007	0,009	0,005
Níquel (Ni)	0,019	0,015	0,004	0,001
Plomo (Pb)	0,011	0,009	0,002	0,000
Cobre (Cu)	0,003	0,003	0,006	0,001
Arsénico (As)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000
Cadmio (Cd)	0,00018	0,00013	0,00012	0,00001
Mercurio (Hg)	0,00007	0,00001	0,00000	0,00000
Compuestos orgánicos clorados	0,00041	0,00027	0,00025	0,00025
Emisiones a la atmósfera				
Monóxido de carbono	181	116	65	83
Sulfuro de carbonilo	3,2	1,9	1,3	0,4
Óxido de nitrógeno (expresado como NO ₂)	1,2	1,3	1,2	1,2
Partículas	0,4	0,1	0,1	0,1
Dióxido de azufre	0,3	0,2	0,1	0,1
Cloruro de hidrógeno	0,2	0,0	0,0	0,0
Cloro	0,00041	0,00054	0,00050	0,00012
Sulfuro de hidrógeno	0,1	0,1	0,0	0,0
Dióxido de carbono (ex proceso)	437	487	729	576
Dióxido de carbono (ex combustión)	1304	1090	1110	989
Dióxido de carbono (de la energía adquirida)	609	588	561	540
Residuos al suelo				
Residuos no peligrosos	729	785	881	962
Residuos peligrosos al suelo/incineración	0,5	1,8	0,9	1,8
Consumo de recursos				
Consumo de agua m ³	38	32	31	32
Consumo energético GJ	29	26	26	23

Tabla 3.29: Emisiones de 1999 a 2002 en la instalación de TiO₂ de Greatham Works por el procedimiento del cloruro. [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – procedimiento del cloruro

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de proceso, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procesos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben considerarse en la determinación de las MTD, y las técnicas de esta sección se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida en que sea posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD. Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 3.30.

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9, que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (véase el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 3.30: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo

3.2.4.1 PREPARACIÓN E IMPORTACIÓN DE MATERIA PRIMA

3.2.4.1.1 *Mineral de dióxido de titanio seco*

Descripción

Antes de procesar el mineral es necesario que esté seco y que contenga poca humedad. Para garantizar que el mineral se suministra en estado seco puede ser necesaria la colaboración de los proveedores primarios y de aquellos que transportan y manipulan el mineral. Un almacenamiento cubierto impide que el mineral se moje por la lluvia. En las instalaciones europeas de dióxido de titanio basadas en el procedimiento del cloruro no se suele necesitar el secado del mineral (normalmente rutilo sintético), pero, si fuera necesario, llevaría consigo un consumo de energía con emisiones asociadas de los productos de combustión. El bajo contenido de humedad en el mineral reduce las pérdidas de cloro en la secación posterior de cloración debido a la formación no deseada de HCl y provoca un rendimiento mayor de mineral de titanio a tetracloruro de titanio.

Ventajas medioambientales logradas

Cuanto mayor es el rendimiento del mineral de TiO₂ a TiCl₄, más bajo es el impacto total de la producción de dióxido de titanio en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Cuando se manipula el mineral de titanio ferroso en estado seco cabe esperar un incremento de la cantidad de polvo. Sin embargo, se puede limitar mediante la manipulación y el almacenamiento cerrados – véase también la Sección 3.2.4.1.2

Datos operativos

No se ha aportado información sobre los niveles aceptables de contenido de humedad en los minerales de titanio ferroso utilizados para la producción del TiO₂ basada en el procedimiento del cloruro. Aunque no existe una equivalencia clara entre los procedimientos del cloruro y del sulfato, muchos son los motivos para mantener el mineral de titanio seco antes de su posterior procesado. En este caso hay que hacer referencia a la fuente de información sobre el procedimiento del sulfato [42, UBA-Alemania, 2001] en la cual se menciona que el contenido de humedad necesario en el mineral antes del procesado es inferior a 0,1%.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Mayor rendimiento de todo el proceso dado que se evitan las pérdidas de cloro en la sección de cloración y, en consecuencia, mayor rendimiento del mineral de titanio en el proceso. Además, se reducen o se eliminan las emisiones gracias al secado del mineral.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.1.2 *Sistemas de extracción del polvo del mineral de TiO₂*

Descripción

La cuestión principal en la preparación de materia prima, en el emplazamiento de una instalación de dióxido de titanio, es la emisión de polvo que se genera durante el traslado de los materiales a granel secos. Normalmente estas emisiones se controlan manipulando el mineral en sistemas cerrados, que se mantienen a presión reducida, en los cuales el polvo se recicla en ciclones para su reutilización. Los ciclones son más resistentes en función de su propio diseño. Tras los ciclones se pueden colocar microfiltros de mangas por chorro pulsante en sentido inverso que permiten la reducción de las emisiones de polvo, siempre y cuando estén respaldados por una supervisión y un régimen de mantenimiento eficientes. Las operaciones periódicas de mantenimiento de alta calidad son imprescindibles para reducir las emisiones de polvo que se generan de los filtros de calzettín mal ajustados o desgastados. Los sistemas continuos de medición de polvo son una ayuda perfecta para minimizar las pérdidas de materias primas.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de polvo del mineral de TiO₂ en la sección de preparación de materias primas.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Tal y como se registran en la Sección 3.2.3.4.1, en concreto, en la Tabla 3.18. los valores medios específicos de emisiones de polvo a la atmósfera se sitúan en 0,002 kg/t de TiO₂. El valor máximo de emisiones de polvo a la atmósfera se sitúa en 0,005 kg/t de TiO₂ producida.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Requisitos estándar de emisiones de polvo a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.1.3 *Bajo contenido de azufre en el coque granular como materia prima*

Descripción

Se necesita coque con bajo contenido en azufre, en forma granular y adecuado para la fluidización en el proceso de cloración. El contenido de azufre en el coque influye en la concentración de sulfuro de carbonilo (COS) y, por consiguiente, en la concentración de SO₂ en los gases residuales de los oxidadores térmicos. Sin embargo, la disponibilidad de coque con bajo contenido en azufre es limitada dado que, en 2005, el contenido medio de azufre en el coque pasó del 0,8 – 1,2% en 1999 al 1,0 – 1,8% en 2005.

Ventajas medioambientales logradas

Emisiones reducidas de SO₂ desde la instalación de TiO₂.

Efectos cruzados

No se espera que se produzcan efectos colaterales o inconvenientes derivados de la implementación de esta técnica en la industria del dióxido de titanio.

Datos operativos

Véanse los datos incluidos en la Sección 3.2.2.14 y Tabla 3.18. Las emisiones específicas de SO₂ a la atmósfera se sitúan en el intervalo de 0,01 a 4,00 kg/t de TiO₂.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Requisitos estándar de emisiones de COS y SO₂ a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.1.4 *Bajas existencias de cloro*

Descripción

El cloro se recicla dentro del proceso y normalmente se importa el cloro de reposición en forma de líquido a través de cisternas. Posteriormente el cloro se conduce al almacenamiento de cloro en la planta de TiO₂, bien mediante tuberías por ferrocarril o por carretera dependiendo de la localización de la fábrica. Para el almacenamiento y la manipulación del cloro, véase el BREF sobre la Industria de fabricación de los cloroalcalis (CAK).

La peligrosa naturaleza del cloro es la principal propiedad que influye en el diseño básico de la producción del dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro. Esto significa que las etapas primarias iniciales del proceso (el “black end”) están totalmente cerradas y tienen una elevada integridad. En Europa todos los procesos están controlados por la Directiva Seveso II [23, El Consejo de la UE, 1996] y por la Directiva de armonización del dióxido de titanio [21, El Consejo de la UE, 1992] en las que se exige que se lleven a cabo evaluaciones detalladas sobre peligros y se reduzcan las emisiones de cloro en el medio ambiente.

Para mantener unas existencias de cloro bajas se necesita una buena planificación de producción y mantenimiento así como una adecuada relación con los proveedores de cloro. Al objeto de minimizar el riesgo potencial que implica una gran emisión de cloro, uno objetivo evidente es obtener una cantidad mínima de cloro.

Ventajas medioambientales logradas

En el caso de una emisión accidental de cloro, procedente del almacenamiento, unas existencias más bajas de cloro provocarán un impacto inferior en el medio ambiente como consecuencia de dicha emisión.

Efectos cruzados

Una cantidad mínima de cloro implica unas operaciones de manipulación más frecuentes para el transporte de cloro líquido desde el proveedor de cloro y la carga de cloro líquido al almacenamiento de cloro en la planta de TiO₂, lo que potencialmente podría derivar en emisiones locales no controladas de cloro gas (válvulas, bridás, juntas etc. que tengan fugas).

Para mantener un stock mínimo en el emplazamiento es imprescindible una excelente cooperación entre el proveedor de cloro líquido y el productor de TiO₂.

Datos operativos

No se han aportado datos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

El nivel máximo de seguridad tanto para el personal de la empresa como para las personas que viven cerca de la instalación de TiO₂ basada en el procedimiento del cloruro.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Stallingborough, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Langebrugge, Bélgica.

Planta de dióxido de titanio en Leverkusen, Alemania (procedimiento del cloruro).

Planta de dióxido de titanio en Rotterdam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [26, EIPPCB, 2003], [70, Environment Agency, 1999], [12, European Environment Agency, 2004], [75, J. A. Lee, 1985], [21, El Consejo de la UE, 1992], [23, El Consejo de la UE, 1996], [11, El Consejo de la UE, 1996], [42, UBA-Alemania, 2001], [78, World Bank, 1991].

Consúltense también los BREF sobre:

- CAK (Industria de los cloroalcalis);
- MON (Principios generales de supervisión);
- ESB (Emisiones generadas por el almacenamiento);
- CV (Sistemas de refrigeración industrial);

- CWW (Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico).

3.2.4.2 CLORACIÓN

Descripción

La mejor medida para minimizar el impacto medioambiental de la cloración es el funcionamiento constante de un reactor de lecho fluidizado, a fin de mantener una buena temperatura y el control de la composición, para así evitar el paso del cloro y el tiempo de inactividad en los lechos sinterizados. En las instalaciones modernas de dióxido de titanio, basadas en el procedimiento del cloruro, esta sección utiliza un clorador presurizado alimentado directamente con cloro reciclado a una velocidad óptima de fluidización. Las instalaciones modernas se han rediseñado para que su mantenimiento sea rápido con la idea de minimizar los tiempos de inactividad no planificados. Esto, combinado con modernos sistemas de bajo volumen, ayuda a reducir las pérdidas. Los cloradores deberían diseñarse para que el mantenimiento resulte sencillo y de este modo aumente la eficiencia global del proceso.

Ventajas medioambientales logradas

El funcionamiento constante de la sección de cloración permite:

- maximizar la utilización de cloro en el circuito cerrado de recuperación de cloro y un rendimiento mayor de cloro a tetracloruro de titanio en un paso de la reacción aumentando así la eficiencia global de la planta y reduciendo el impacto en el medio ambiente
- mantener en funcionamiento un reactor de lecho fluidizado durante más tiempo, minimizando así el número de paradas necesarias para sustituir el lecho del reactor y reduciendo el impacto en el medio ambiente.

Efectos cruzados

La purga intermitente de sólidos del reactor (principalmente partículas no cloradas de mineral y coque). Normalmente, la reutilización de partículas no cloradas es problemática a causa del tamaño de las partículas finas y de la contaminación con impurezas.

Datos operativos

Todas las materias primas, incluyendo el coque, deben estar secas y no contener sustancias volátiles para evitar pérdidas de cloro por la formación de HCl. El tipo de conversión del cloro está en torno al 98 - 100%, mientras que el contenido de TiO₂ en la materia prima se convierte a un índice aproximado del 90 - 100%. La temperatura de cloración es aproximadamente de 1000 °C en donde la mayor parte de los cloruros metálicos formados son gaseosos, a excepción de los cloruros

de Mg y Ca. Por tanto, las materias primas no deberían superar ciertos valores límite de Mg y Ca al objeto de evitar su adhesión en el lecho fluidizado. Los reactores de cloración pueden necesitar una sustitución completa del lecho aproximadamente una vez al año. Los gases que abandonan el clorador contienen Cl₂, CO, COS, y HCl. El tren para el tratamiento de gases residuales consta de lavado multietapa, combustión y, en ocasiones, desulfuración [42, UBA-Alemania, 2001], véase la Sección 3.2.4.5.

Todos los emplazamientos cuentan con oxidadores térmicos para la combustión de CO y COS, algunas veces con calor recuperado para producir vapor. La recuperación de calor, en forma de vapor, tiene una ventaja medioambiental evidente, pero las desincrustaciones periódicas de los tubos de las calderas provocan que la unidad quede fuera de servicio durante el 10 – 15% del tiempo de funcionamiento de la planta.

El gas natural se utiliza para quemar el COS y CO generando emisiones de CO₂, SO₂, y NO_x. Para obtener información más detallada sobre el proceso de cloración, así como sobre las emisiones a la atmósfera y los residuos vertidos de la etapa de cloración, véanse las Secciones 3.2.2.2, 3.2.3.2.1, 3.2.3.4.2 y 3.2.3.6.1.

Aplicabilidad

El funcionamiento constante de la sección de cloración, equipada con modernos reactores de lecho fluidizado, es aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La eficiencia del proceso global aumenta, lo que permite reducir los costes de fabricación de TiO₂ y minimizar el impacto de la producción de TiO₂ en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Stallingborough, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Langebrugge, Bélgica.

Planta de dióxido de titanio en Leverkusen, Alemania (el procedimiento del cloruro).

Planta de dióxido de titanio en Rotterdam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

3.2.4.3 SEPARACIÓN DE SÓLIDOS – RECUPERACIÓN DE COQUE Y CLORURO FERROSO

Descripción

Los sólidos finos residuales de TiO_2 , SiO_2 y el coque así como los cloruros metálicos gaseosos se vierten desde el reactor junto con el $TiCl_4$ y los gases de reacción residuales. Estos se enfrián añadiendo $TiCl_4$ frío, sobre el que se condensa la parte principal de otros cloruros metálicos, y pueden separarse junto con los sólidos presentes en los principales flujos de gas del reactor. La recuperación del mineral y el coque sin reaccionar puede ser una opción potencial para sistemas con un alto arrastre de estos materiales en los flujos de gas.

Serían necesarios un análisis más profundo del impacto medioambiental y una valoración de la relación coste-beneficio para garantizar que se justifique la recuperación de mineral y de coque sin reaccionar. Por lo general, en esta etapa del proceso, el coque y la solución de cloruro ferroso se separan pudiéndose vender posteriormente como subproducto siempre y cuando se pueda consolidar un mercado local (véase también la Sección 7.4).

Ventajas medioambientales logradas

La separación del coque y el cloruro ferroso residuales que, de otra manera, se verterían directamente como materiales sólidos residuales a un vertedero y para el tratamiento de aguas residuales.

Efectos cruzados

La necesidad de energía adicional y el consumo de ácido clorhídrico (Véase la Sección 7.4.)

Datos operativos

Tal y como se describe en la Sección 7.4, se ha constatado una recuperación de 942 kg de solución de $FeCl_2$ al 20% por tonelada de TiO_2 producida. No se ha aportado ningún dato sobre el grado de coque recuperado.

Aplicabilidad

Esta técnica es, en principio, aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Reducción de materiales residuales que irían directos al vertedero y para el tratamiento de aguas residuales.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Leverkusen, Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

3.2.4.4 NEUTRALIZACIÓN DE CLORUROS METÁLICOS SÓLIDOS CON CRETA O CAL

Descripción

Después del tratamiento opcional de sólidos y cloruros metálicos, para recuperar tanto el coque como el FeCl₂ de los flujos de residuos, se neutralizan normalmente los cloruros metálicos sólidos en un lodo de creta o cal que los convierte en metales insolubles residuales. Los metales se precipitan y se estabilizan y la torta del filtro se lleva al vertedero al tiempo que el filtrado se vierte al medio acuoso adecuado.

Cuando los cloruros metálicos neutralizados están preparados para el vertedero, es necesario un estricto control del pH de la neutralización y los controles de lixiviación del vertedero para garantizar que los iones metálicos residuales estén estabilizados y no contaminen la capa freática.

Los gases residuales del tratamiento de cloruros metálicos sólidos se limpian en un lavador antes de lanzarse a la atmósfera (véase la Sección 3.2.3.4.3). El agua de lavado ácida del lavador se recicla a la sección principal para el tratamiento de cloruros metálicos sólidos.

Ventajas medioambientales logradas

La neutralización de cloruros metálicos sólidos con creta o cal hace insolubles los metales residuales, antes de su eliminación al vertedero como residuos sólidos. Cabe señalar que es necesario emplear creta o cal de alta pureza.

Efectos cruzados

Un consumo de cal adicional en el intervalo de 91 a 220 kg/t de TiO₂.

Datos operativos

En las Secciones 3.2.3.5.1.y 3.2.3.6.2., así como en la Tabla 3.29 se informa sobre las cifras de emisiones específicas en un emplazamiento de Alemania (Leverkusen).

Debe mencionarse que las emisiones de sólidos también dependen del sistema de reducción de líquidos utilizado en las instalaciones de dióxido de titanio basadas en el procedimiento del cloruro. En la Sección 3.2.4.10.2 se incluyen datos relevantes sobre residuos al suelo.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que utilizan el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Los iones metálicos se estabilizan y cuando van al vertedero ya no contaminan la capa freática.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Leverkusen, Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.5 CONDENSACIÓN DE TiCl₄ Y TRATAMIENTO DE GASES RESIDUALES

Descripción

En este paso la mayoría del tetracloruro de titanio se separa del flujo de gas por enfriamiento/condensación multietapa a temperaturas por debajo de 0 °C. Se utilizan, en este paso, condensadores de alta eficiencia diseñados cuidadosamente. Dependiendo de las condiciones del proceso, el sistema de enfriamiento libre de CFC emplea amoniaco o salmuera.

El flujo de gas – que contiene trazas de TiCl₄, CO, CO₂, COS, HCl, y Cl₂ – pasa posteriormente a la unidad de tratamiento de gases residuales multietapa, en la que se realizan varias operaciones seguidas para eliminar el Cl₂ y utilizar compuestos de cloro (HCl, NaClO) al objeto de desulfurizar los gases residuales (COS) para poder extraer azufre, y, finalmente, para transformar térmicamente el CO (y el COS) del gas residual a CO₂ antes de liberarlo la atmósfera.

En principio, se emplean dos sistemas de reducción. Ambos emplean trenes de lavado pero la diferencia reside en el medio líquido, ya que uno utiliza sosa cáustica y produce hipoclorito de sodio como coproducto y el otro utiliza agua y produce ácido clorhídrico para su comercialización o reutilización.

Las configuraciones específicas de la unidad de tratamiento de gases residuales multietapa utilizadas en la industria de dióxido de titanio basada en el procedimiento del cloruro son:

- absorción de compuestos de cloro obteniendo HCl al 28%, que se comercializa, seguido por una combustión térmica de CO y COS en el gas residual y de un posterior lavado final de los gases residuales con la solución de sosa cáustica;

- al lavador de ácido le sigue un convertidor térmico. No se vende ácido clorhídrico. El hipoclorito de sodio se produce en la fábrica;
- tras el lavador de ácido viene un lavador cáustico o un convertidor térmico, dependiendo de la ubicación. El ácido clorhídrico se vende como coproducto. El azufre se extrae del flujo del convertidor térmico para su comercialización. No se produce hipoclorito de sodio.

Los convertidores térmicos o los oxidadores se utilizan para transformar el monóxido de carbono y el sulfuro de carbonilo (COS) en gases de cola inofensivos. Hay dos sistemas similares. En uno, los gases se convierten en dióxido de carbono y dióxido de azufre (este último se lava con un álcali). En el otro, los productos finales son dióxido de carbono y azufre. Los oxidadores térmicos han de tener un diseño y un funcionamiento cuidado porque es muy importante evitar la corrosión ácida (especialmente provocada por el sobreenfriamiento de los gases residuales y, por tanto, su condensación y consiguiente formación de ácido clorhídrico).

Existen diferentes sistemas de lavado que pueden tenerse en consideración. Su eficacia depende de las circunstancias locales, de la disponibilidad de los mercados y del consumo interno de los coproductos.

Ventajas medioambientales logradas

Los principales componentes químicamente activos, que se hallan en el gas residual ($TiCl_4$, Cl_2 , CO, y COS), son absorbidos (para formar HCl o NaOCl que se utilizan localmente o se neutralizan) o se convierten en otros compuestos tales como azufre (que puede comercializarse) y CO_2 (que es liberado a la atmósfera en el flujo principal del gas residual).

Efectos cruzados

Se consume combustible para mantener el oxidador en funcionamiento durante la producción.

Datos operativos

En la Sección 3.2.3.5.2. se presenta la información de un emplazamiento relativa a los vertidos al agua de ácido clorhídrico y de sólidos en suspensión generados de la unidad de condensación y de lavado de gases residuales.

A su vez, en la Tabla 3.31 se facilitan los datos relativos a los diferentes sistemas de reducción de gases utilizados en el procedimiento del cloruro.

Emisiones kg/t	Incinerador de CO sin lavador de álcali	Incinerador de CO con lavador álcali	Incinerador CO + azufre recuperado
HCl	0,2	0,1	0,05
C ₁ ₂	0,003	0,003	0,003
COS*	0,2	0,2	<<0,003
CO	0,2	0,2	<<1
SO ₂	4	0,5	1,8
Coste: euros/t			
Capital +/-30%	50	150	140
Tratamiento	5	20	16

* Basado en funcionamiento continuo de la planta

Emplazamientos	Rotterdam (NL)	Stalingborough Greatham (Reino Unido)	Langebrugge Leverkusen (DE)
-----------------------	----------------	---	--------------------------------

**Tabla 3.31: Sistemas de reducción de gases – producción del TiO₂
por el procedimiento del cloruro
[20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Un oxidador térmico se mantiene en funcionamiento siempre que las unidades de producción estén operativas. Las técnicas utilizadas en los sistemas de lavado dependerán del diseño local. Se deben consolidar los mercados para coproductos con la mayor firmeza posible para garantizar que su fabricación valga la pena.

Se han obtenido datos de emisiones específicas de un emplazamiento de Alemania (Leverkusen) [42, UBA-Alemania, 2001].

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

Véase la Tabla 3.31 anterior.

Impulsores de la implementación

Minimización de las emisiones gaseosas por la producción del TiO₂ basada en el procedimiento del cloruro.

Ejemplo de plantas

Tres plantas europeas de producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro mencionadas en la Tabla 3.31 más arriba.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [70, Environment Agency, 1999], [26, EIPPCB, 2003], [21, El Consejo de la UE, 1992].

3.2.4.6 PURIFICACIÓN DEL TiCl₄ EN BRUTO Y EXTRACCIÓN DEL OXICLORURO DE VANADIO

Descripción

El tetracloruro de titanio bruto líquido, separado por condensación, se conduce a la unidad de destilación donde entra en contacto con un agente reductor (aceite) para transformar las impurezas, tales como el oxicloruro de vanadio, en compuestos de valencia más baja, eliminarlos mediante precipitación y, a continuación, tratarlos con otros cloruros metálicos de residuos sólidos.

En concreto, el vanadio debe extraerse casi completamente ya que cualquier traza del mismo, por pequeña que sea, en el TiCl₄ purificado a nivel intermedio amarillaría los pigmentos del TiO₂.

La formación de complejos del oxicloruro de vanadio con aceite dentro de la columna de destilación parece ser la única opción posible conocida [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Es necesario seleccionar cuidadosamente el aceite para prevenir la obstrucción y minimizar la formación de hidrocarburos clorados.

Se hace necesaria una columna de destilación de alta eficiencia diseñada específicamente.

Ventajas medioambientales logradas

Mediante la aplicación de esta técnica se obtienen beneficios medioambientales indirectos, ya que es una de las unidades de funcionamiento clave que se emplean en la producción del TiO₂, mediante el procedimiento del cloruro determinando así el resultado del proceso anterior y posterior (así como la calidad del producto de TiO₂).

Si la unidad de funcionamiento no operase de forma estable, no se obtendría un funcionamiento eficiente de toda la planta.

Efectos cruzados

El oxicloruro de vanadio extraído se añade al balance de los otros cloruros metálicos de residuos sólidos.

Datos operativos

En la Sección 3.2.3.2.3 se muestra el consumo del aceite para formar complejos con el vanadio. No se facilitan otros datos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Los resultados del procedimiento del cloruro y la calidad de los productos de TiO₂ finales.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido (y las otras cuatro instalaciones de TiO₂ europeas basadas en el procedimiento del cloruro).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.7 OXIDACIÓN

Descripción

La oxidación es uno de los procesos unitarios clave aplicados en la producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Hay dos sistemas equivalentes desde el punto de vista medioambiental:

- un horno caldeado contolueno que utiliza inyección de oxígeno y tetracloruro de titanio que también se precalienta con tolueno;
- un horno de plasma con reactivos que se precalientan mediante caldeado de gas.

Se trata de un equipamiento muy especializado que exige diseños a medida, que no siempre han buscado precisamente la eficiencia medioambiental. Sin embargo, un criterio de diseño clave es maximizar la conversión a TiO₂ con la mínima entrada de energía, lo que conlleva claramente un beneficio medioambiental.

Los avances posteriores en el diseño de este equipamiento han mejorado los tiempos de funcionamiento y han permitido un reciclado directo de cloro. En consecuencia, ambos han reducido la carga medioambiental del funcionamiento. El factor clave en el diseño del reactor reside en desarrollar las unidades para minimizar el bloqueo y, de ese modo, permite que la sustitución de las unidades se lleve a cabo siguiendo un régimen de mantenimiento planificado. El funcionamiento constante es la mejor opción para minimizar las pérdidas durante las consiguientes paradas.

Cabe mencionar que los gases ricos en cloro calientes (con partículas de TiO₂ en suspensión) que abandonan el reactor de oxidación pasan a través de una larga cadena de secciones incluidas en el circuito de reciclado del gas (enfriamiento del gas, la separación del TiO₂, la cloración del mineral, la separación de sólidos, la condensación de TiCl₄). Los gases residuales de cola se limpian finalmente en la sección del tratamiento de gases residuales (véase la Sección 3.2.4.5) y es entonces cuando se liberan a la atmósfera.

Ventajas medioambientales logradas

Una elevada conversión del TiCl₄ en TiO₂ genera una mayor eficiencia energética en el proceso y reduce el impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Antes de la oxidación hay que precalentar el TiCl₄. A tal efecto se emplea gas natural o vapor. En la Sección 3.2.3.4.7 se presentan importantes datos de emisión de SO₂ en un emplazamiento.

Datos operativos

En la Sección 3.2.3.2.4 se hace referencia al empleo de oxígeno puro para oxidar el tetracloruro de titanio. El consumo de tolueno se incluye en el equilibrio de energía (véase la Sección 3.2.3.3.1)

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Una sección de planta muy moderna y compacta que precisa una inversión y unos costes de mantenimiento menores. Un material de alta calidad y un proceso de oxidación con una gran eficiencia energética, p. ej. una tecnología de oxidación basada en plasma. Una elevada eficiencia de proceso se traduce en una reducción del impacto de la planta en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido (reactor de plasma).

Planta de dióxido de titanio en Leverkusen, Alemania (horno caldeado con tolueno).

Planta de dióxido de titanio en Rotterdam, Países Bajos (horno caldeado con tolueno).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.8 ENFRIAMIENTO Y SEPARACIÓN

Descripción

Se diseñan sencillos enfriadores resistentes a la corrosión para reducir la abrasión interna por lavado empleando polvo de TiO₂, sal de roca o arena para limpiar e impedir la formación de depósitos de TiO₂. La separación gas/sólido se lleva a cabo con filtros de mangas por chorro pulsante en sentido inverso, lo que reduce el arrastre de polvo no deseado al reactor de cloración. Tanto los enfriadores como los filtros vienen avalados por un control eficiente y un régimen de mantenimiento. El diseño del enfriador ha mejorado con el tiempo y ahora existen modernos enfriadores que ofrecen fácil acceso para el control y el mantenimiento.

Ventajas medioambientales logradas

Los filtros de mangas por chorro pulsante en sentido inverso utilizados para la separación del TiO₂ reducen el arrastre de polvo e impiden que el polvo se transfiera a los sistemas de cloración, reduciendo así los tiempos de parada.

Efectos cruzados

El uso de abrasivos sólidos para limpiar los enfriadores primarios.

Datos operativos

No se han aportado datos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La operatividad de toda la planta y, por consiguiente, el coste de producción del TiO₂ depende de un factor elevado de puesta en servicio en la sección de enfriamiento así como de un régimen de mantenimiento eficiente aplicado en esta sección. La elevada eficiencia de los filtros de mangas pulsantes en sentido inverso reduce el arrastre de polvo al reactor de cloración.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido (y las otras cuatro instalaciones europeas de TiO_2 basadas en el procedimiento del cloruro).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.9 PROCESO DE RECICLADO DIRECTO DEL CLORO

Descripción

El reciclado directo del cloro se utiliza actualmente como alternativa al sistema de absorción/desorción porque permite un eficiente funcionamiento que, a su vez, ahorra recursos. También se evita la necesidad de tener grandes existencias de tetracloruro (TiCl_4 saturado con cloro gaseoso). Es esencial el funcionamiento constante de la cloración y la oxidación de forma conjunta para reducir al mínimo el impacto medioambiental de una instalación de dióxido de titanio. Esto exige un diseño cuidadoso de los sistemas aplicando la experiencia para identificar y eliminar de forma gradual los puntos débiles del sistema con el fin de reducir los tiempos de parada.

Ventajas medioambientales logradas

La eliminación gradual de los procesos más antiguos del sistema de absorción/desorción de cloro, en favor del proceso de reciclado directo de cloro, produce una simplificación y una mayor operatividad de la planta y reduce, además, el impacto de la producción en el medio ambiente (no es necesario el lavado del gas cloro de cola con una solución de NaOH).

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

No se han aportado datos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO_2 por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Existencias más bajas de TiCl_4 saturado con cloro.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido (y las otras cuatro instalaciones europeas de TiO₂ basadas en el procedimiento del cloruro).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [23, El Consejo de la UE, 1996], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.10 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE GASES, SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

3.2.4.10.1 *Sistemas de reducción de gases*

Los sistemas de reducción de gases en la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro se describen en las Secciones 3.2.4.1.2, 3.2.4.1.3, 3.2.4.4, 3.2.4.5 y las secciones 3.3.3.3.6 y 3.3.4.9 relativas a las funciones de acabado en la producción de dióxido de titanio ya que estas funciones son, en principio, las mismas tanto en el procedimiento del sulfato como en el procedimiento del cloruro. Véase también la Sección 3.2.3.7 (resultados medioambientales – Greatham Works 2002).

3.2.4.10.2 *Sistemas de reducción de sólidos*

En las Secciones 3.2.4.3 y 3.2.4.4 se describen los sistemas de reducción de sólidos en la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro. Véase también la Sección 3.2.4.10.3 más abajo y la Sección 3.2.3.7.

3.2.4.10.3 *Sistemas de reducción de líquidos*

Descripción

Dado que una instalación de dióxido de titanio está en funcionamiento para maximizar la co-neutralización interna, el principio general que se aplica en el diseño de una nueva planta conlleva la preparación del reciclado y el mezclado de flujos de ácido y álcali para minimizar el empleo de materiales. Se trata de un requisito global cuyo objetivo es estabilizar las impurezas de los metales pesados para impedir que contaminen, en especial, el medio acuoso. Todos los ácidos residuales deberían neutralizarse y el pH dependería, en cierta medida, de las condiciones locales.

Ventajas medioambientales logradas

Disminución del impacto de la producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

En la Tabla 3.32 se registran los sistemas de reducción de las principales emisiones de líquidos y sólidos que se aplican en instalaciones de dióxido de titanio operadas por el procedimiento del cloruro.

Emplazamientos	Rotterdam (NL)	Stallingborough (Reino Unido) Langebrugge (DE) Leverkusen (BE)
Tratamiento pH	4	8
Emisiones de líquidos		
Cloruro kg/t de TiO ₂	30 – 300	3 – 300
Fe kg/t de TiO ₂	8	0 – 1
Emisiones de sólidos		
Residuos al suelo (como sólidos húmedos) kg/t de TiO ₂	100	200 – 1000

Notas: la exportación de FeCl₂ reduce significativamente el residuo.

Se permitió y se exigió la neutralización a pH 4 cuando la planta se puso en marcha como consecuencia de una restricción en el espacio del vertedero, pero el límite de pH 8 se reactivará en 2007. Véanse también los datos incluidos en la Sección 3.2.3.7 (emplazamiento de Greatham).

Tabla 3.32: Sistemas de reducción – emisiones de líquidos y sólidos provenientes de las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La reducción del impacto en el medio ambiente, entre otros, que se deriva de los requisitos de la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992].

Ejemplo de plantas

Cinco instalaciones europeas de producción del TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.11 Coproductos para venta o reutilización

Descripción

El cloruro ferroso (véase la Sección 7.4), el azufre, el hipoclorito de sodio y posiblemente el ácido clorhídrico son coproductos potenciales. Su producción depende principalmente de los mercados locales. Una solución clara es aplicar el principio para maximizar la producción del coproducto y minimizar el consumo de recursos. Existen buenos ejemplos de ello en la industria europea de TiO₂.

El objetivo de maximizar la conversión de residuos en coproductos que se adapten a la demanda local, asociada normalmente a la selección y al desarrollo de una nueva ubicación que permita el máximo empleo de coproductos, es una estrategia demostrada a largo plazo aplicada a través de la industria europea de TiO₂.

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de residuos que de otra manera se verterían en el medio ambiente (véanse también los datos incluidos en la Sección 3.2.3.7).

Efectos cruzados

A menudo existen restricciones locales en los mercados pero, por otra parte, es contraproducente transportar coproductos de bajo coste en largas distancias.

Datos operativos

No se presentan otros datos aparte de estos incluidos en las secciones precedentes. Para más información sobre el cloruro ferroso véase la Sección 7.4.

Aplicabilidad

Aplicable, en principio, a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La reducción del impacto en el medio ambiente, entre otros, que se deriva de los requisitos de la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992].

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

3.2.4.12 CONSUMO ENERGÉTICO

Descripción

En la Sección 3.2.3.3.1 se describe el consumo de energía en el procedimiento del cloruro por emplazamiento. La planta debe diseñarse para minimizar el consumo de energía. El ahorro de energía en una planta ya existente es también una cuestión de gestión y control. Generalmente se debe tener en cuenta una combinación de diseño, funcionamiento y gestión de planta a la hora de determinar las técnicas para reducir el consumo de energía. En términos particulares, en las nuevas instalaciones se debería incluir también el suministro de su energía a través de un sistema de alta eficiencia de una combinación de calor y energía (CHP) [86, El Consejo de la UE, 2004].

En la Tabla 3.33 se muestran los intervalos de consumo de energía en 1999 en instalaciones de TiO₂ que funcionan por el procedimiento del cloruro.

Energía	Energía utilizada GJ/tonelada de TiO ₂
Black end	6 – 10 (*)
Acabado	12 – 18
Tratamiento de efluente	1 – 3
Total	17 – 29 (*)

(*) Incluyendo un sistema de reciclado de cloro más antiguo utilizado en 1999, pero que no se emplea actualmente.

Tabla 3.33: Consumo de energía en 1999 en instalaciones de TiO₂ que funcionan por el procedimiento del cloruro [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Estos datos se basaban también en la aplicación de una técnica en la que se usaba energía extra para la absorción y desorción de cloro (al menos 4 GJ/t de pigmento). Sin embargo, esta técnica ya no se utiliza en la industria de dióxido de titanio en la UE.

Ventajas medioambientales logradas

La eficiencia energética en el proceso es también una medida indirecta del impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente. Cuanto menor sea el consumo energético para la producción del TiO₂, menor será el consumo energético en los combustibles primarios y, en consecuencia, menores serán las emisiones de CO₂, SOx y NOx a la atmósfera asociadas con la generación de la energía empleada en el proceso.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes derivados de la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Véanse la Tabla 3.16 y la Tabla 3.33. Véase también la información sobre el consumo energético en la instalación de dióxido de titanio en Leverkusen [42, UBA-Alemania, 2001].

En 2005, la industria de TiO₂ de la Unión Europea no facilitó una serie de datos en los que se pormenorizara el consumo energético. A pesar de ello y habida cuenta de los avances realizados en eficiencia energética, se ha observado que el nivel superior de consumo energético total para el procedimiento del cloruro se sitúa actualmente entre 21 y 23 GJ/t y en una media de 17 a 22 GJ/t de pigmento [85, EIPPCB, 2004-2005] (véase la Tabla 3.29 más abajo que ilustra una clara tendencia a la baja en el consumo energético entre 1999 y 2002 en Greatham, Reino Unido).

Véase también [42, UBA-Alemania, 2001], donde la demanda de energía en 2001 (datos medios) para el procedimiento del cloruro en una planta en Leverkusen, Alemania, se estimó en un nivel de 18,8 GJ/t dedicándose 6,1 GJ/t para la fabricación del TiO₂ y 12,7 GJ/t de pigmento para los tratamientos posteriores.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen TiO₂ por el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Reducción del impacto en el medio ambiente y descenso del coste de producción del TiO₂.

Documentación de referencia

Planta de dióxido de titanio en Greatham, Reino Unido (y las otras cuatro instalaciones europeas de TiO₂ basadas en el procedimiento del cloruro).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, El Consejo de la UE, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.3 Dióxido de titanio – el procedimiento del sulfato

3.3.1 Introducción

El dióxido de titanio puede obtenerse mediante uno de estos dos procesos básicos: por el procedimiento del cloruro, que se aborda en la Sección 3.2, y por el procedimiento del sulfato, que se analiza en la presente Sección 3.3. En ambos procesos, el polvo de dióxido de titanio puro se extrae de su materia prima mineral y, a partir de ahí, se muele y se trata para producir una variedad de productos. Estos productos son adecuados para añadirse, de forma eficiente, a diferentes substratos.

Aunque se ha demostrado que las versiones actuales de los dos procesos son equivalentes desde el punto de vista medioambiental si se emplean técnicas de evolución de la vida útil [20, CEFIC-TDMA, 2004] (véase la Sección 3.4.5), los dos procesos difieren esencialmente en la mayoría de los aspectos. Por tanto, en este documento se tratan por separado los procesos y las técnicas de reducción de emisiones. En la Sección 3.4 se incluye un estudio comparativo de ambos procesos.

3.3.2 Procesos y técnicas aplicados – el procedimiento del sulfato

El procedimiento del sulfato que se describe en la presente sección utiliza ácido sulfúrico concentrado para digerir el mineral de dióxido de titanio ya preparado.

El procedimiento del sulfato utiliza minerales de baja concentración, tales como la ilmenita, así como escorias sintéticas de concentración más elevada – véase la Tabla 3.34. La mayor presencia de hierro en la ilmenita provoca la cogeneración de una cantidad mayor de sulfato de hierro originado en el proceso. Para garantizar un índice de conversión elevado es necesaria una cantidad mínima de hierro. De esta forma, la concentración del 80% de TiO_2 es la concentración máxima que puede utilizarse sin que se originen pérdidas inaceptables. El procedimiento del sulfato es el único que se puede cristalizar fácilmente en ambas formas de TiO_2 (anatasa y rutilo).

Tipo de materia prima	Componente	Proporción (porcentaje de contenido en masa)
Ilmenita	TiO_2	44 – 61%
Escoria	TiO_2	75 – 80%

Tabla 3.34: Componentes de las principales materias primas minerales – producción del TiO_2 por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Tal y como se ilustra en la Figura 3.4 más abajo, el procedimiento del sulfato consta generalmente de las siguientes etapas secuenciales.

3.3.2.1 IMPORTACIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIA PRIMA

El mineral que contiene dióxido de titanio proviene normalmente de fuera de Europa. Sin embargo, en Noruega hay un proveedor de roca de ilmenita que suministra a algunas empresas.

A la hora de tomar decisiones con respecto a las materias primas básicas hay que tener en cuenta distintos factores (factor económico, operabilidad de la planta, calidad del producto, coste de reducción, tratamiento de residuos, etc.) que pueden ir variando con el tiempo. La materia prima con la pureza necesaria se adquiere de acuerdo con una serie de especificaciones establecidas como parte de la estrategia de compra de materias primas. La cuestión de las impurezas es uno de los aspectos más críticos y, por lo tanto, el control de la pureza del mineral de titanio desempeña un papel esencial en el proceso de producción.

Hay aquí dos cuestiones clave. Por un lado, ciertas impurezas de los metales pesados no son admisibles dado que los niveles de trazas en el producto final pueden influir en la blancura y en el brillo. Por otro lado, están los niveles de trazas de los materiales radioactivos que se producen de forma natural, conocidos como NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), que están presentes en algunos minerales. Esto significa que, con estas materias primas, el tratamiento está sujeto a la Directiva 96/29/Euratom [22, Euratom, 1996], lo que puede implicar que la manipulación del mineral y la eliminación de ciertos residuos requieran la evaluación de la exposición. Las empresas tienen que tomar todas las medidas preventivas necesarias para proteger al personal y al medio ambiente con arreglo a lo exigido en el Euratom.

El mineral no tratado se almacena normalmente en silos de almacenamiento cubiertos. Aunque este tipo de almacenamiento no es, en principio, necesario para el procedimiento del sulfato, presenta ciertas ventajas. Si el mineral se humedece durante el tránsito, tiene que secarse antes de que se lleven a cabo los procesos posteriores. A continuación se muele en grandes molinos de bolas que producen partículas de un tamaño óptimo (normalmente 40 – 60 µm) para una disolución eficiente con ácido sulfúrico concentrado. La principal cuestión medioambiental en esta etapa son las emisiones de polvo que normalmente se controlan haciendo funcionar el equipamiento de molido y transporte bajo una suave succión y descargando el gas a través de filtros de mangas. Cuando el secado es necesario, se supervisa el contenido del gas de combustión. El polvo del mineral recogido se transporta a un recipiente donde se almacena el mineral molido.

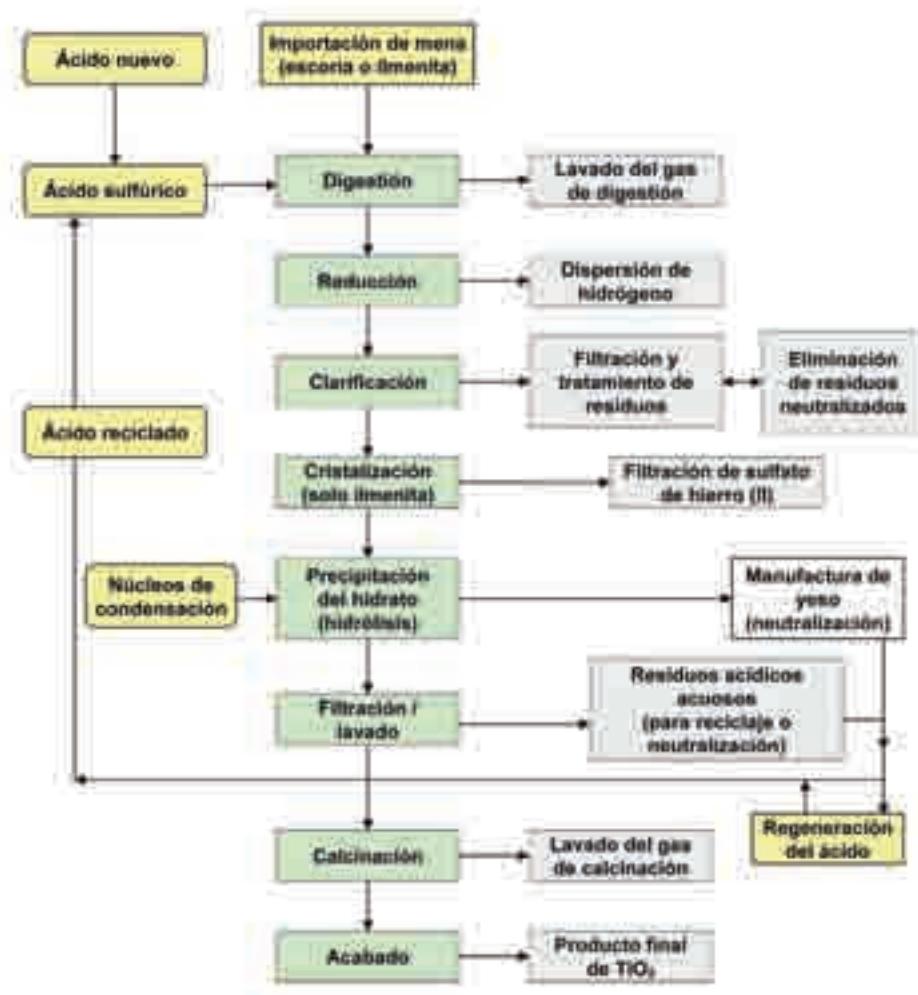


Figura 3.4: Esquema de diagrama de flujo – producción de dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.2 DIGESTIÓN

La digestión del mineral puede realizarse de forma discontinua o continua. El proceso más habitual es por lotes o discontinuo. Cabe destacar que los productores de la Unión Europea prefieren el proceso discontinuo. En el pasado se probó

el proceso continuo, sin embargo, este proceso tiene una eficiencia inferior con determinados tipos de materias primas (véase la Sección 9.3.2.1). Dado que los productores de la Unión Europea cuentan con una dilatada experiencia y con los conocimientos técnicos necesarios para que el proceso por lotes o discontinuo funcione de forma óptima, todos los emplazamientos europeos utilizan el proceso discontinuo. La ilmenita o la escoria (o una mezcla cuidadosamente controlada de ambas) se mezclan con ácido sulfúrico de alta concentración (80 – 95%), que resulta necesario para digerir la materia prima que contiene el TiO_2 . Se inicia una reacción altamente exotérmica, que tiene lugar a unos 140 °C, añadiendo una cantidad medida de vapor, agua o ácido diluido.

La ecuación de la reacción de digestión puede resumirse así:



Durante el proceso por lotes o discontinuo, la reacción exotérmica eleva la temperatura del reactor de 180 a 210 °C y el agua se evapora. La agitación/mezclado del reactor se logra insuflando aire. En el caso de que se utilice ilmenita como materia prima, los gases residuales contienen pequeñas cantidades de polvo, dióxido de azufre y vapores ácidos que se separan mediante el lavado. Cuando se emplea escoria, los gases residuales contienen polvo, dióxido de azufre, trióxido de azufre y trazas de sulfuro de hidrógeno, que normalmente se separan por un sistema multietapa de lavado de gases.

Hay dos emplazamientos que utilizan una mezcla de ilmenita y escoria y tratan los gases residuales mediante un lavado normal de gases aunque también existe la opción de utilizar un sistema multietapa de lavado de gases.

En la mayoría de los casos, los sistemas de lavado han mejorado su capacidad en estos últimos años como resultado de la Directiva de armonización del dióxido de titanio [21, El Consejo de la UE]. Normalmente los sistemas se construyen a medida para ajustarse a las condiciones locales. La naturaleza cíclica del proceso discontinuo exige que los lavadores tengan capacidad suficiente para tratar grandes volúmenes de gases durante breves períodos de reacción (minutos) y, posteriormente, volúmenes relativamente bajos durante largos períodos de “cocción” (horas).

La torta sólida resultante se disuelve en agua y ácido reciclado de una etapa posterior de lavado. El material insoluble se elimina por floculación y filtración. Más tarde, el sulfato de titanilo (TiOSO_4), que se encuentra en el líquido clarificado, se hidroliza generando una precipitación del TiO_2 hidratado, al tiempo que otros sulfatos, como el sulfato ferroso (FeSO_4), permanecen en la solución.

Debido a la reacción exotérmica, la calidad y la reactividad del mineral deben controlarse con sumo cuidado. Normalmente las cantidades de todos los componentes (p. ej. mineral, ácido concentrado y, en el caso de la escoria, el óleum o ácido sulfúrico fumante se miden con especial cuidado antes de ser añadidos al reactor con el objetivo de impedir descargas de presión no intencionadas.

El producto primario intermedio de la reacción es sulfato de titanilo (TiOSO_4) y los sulfatos ferroso y férrico se producen como subproductos. Todos ellos se mantienen en una solución en estado supersaturado y se debe tomar especial precaución para evitar la inestabilidad del licor y así prevenir la precipitación no controlada de las cristalitas de TiO_2 .

Los gases residuales se tratan mediante distintos métodos y la mayoría de ellos dependen de las condiciones locales (véase la Sección 3.3.4.10.1).

3.3.2.3 REDUCCIÓN

Cuando el mineral primario es la ilmenita (o una mezcla de escoria con ilmenita), el licor del digestor se pone en contacto con la chatarra de hierro para transformar los iones férricos (Fe^{3+}) en iones ferrosos (Fe^{2+}) dado que, si no fuera así, el hierro permanecería con el TiO_2 a lo largo de todas las etapas posteriores en el proceso. La calidad de la chatarra de hierro tiene que controlarse para evitar que la solución se contamine con metales pesados como el cromo o el níquel. Este proceso genera, mediante dispersión a la atmósfera, una pequeña cantidad de hidrógeno que, normalmente, resulta inofensiva.

El riesgo de explosión es extremadamente bajo, en especial cuando la zona se diseña libre de focos de ignición. Cabe señalar que el procedimiento del sulfato no está sujeto a las disposiciones de la Directiva Seveso II [23, El Consejo de la UE, 1996].

En un emplazamiento se mezcla el licor de la digestión de la escoria con el licor no reducido de la digestión de la ilmenita, por lo que no se necesita usar chatarra de hierro.

3.3.2.4 CLARIFICACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Se retira de la solución todo el material en suspensión mediante floculación y filtración. Se lava con ácido residual diluido para recuperar el sulfato de titanilo. Los licores del filtrado acídico vuelven al proceso. El residuo sólido se neutraliza con cal o caliza antes de enviarse al vertedero. En ocasiones, este material puede utilizarse como carga inerte o puede emplearse en otras aplicaciones después de

un tratamiento posterior, sin embargo, esto no se puede hacer de forma habitual debido a los mercados limitados y a la presencia de impurezas que se originan por algunos minerales.

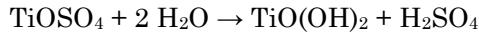
En un emplazamiento, una pequeña parte (<3%) de los residuos se neutraliza con sosa cáustica, se lava, se seca y se añade en la etapa de digestión para aumentar el rendimiento de TiO₂.

Cuando la ilmenita (o una mezcla de escoria con ilmenita) es la materia prima principal, la solución clarificada se bombea habitualmente al enfriador/cristalizador discontinuo para eliminar la masa de sulfato de hierro como el heptahidrato sólido (“caparrosa”). Este sólido y sus productos asociados se utilizan ampliamente, por ejemplo en el tratamiento de agua y en las industrias farmacéuticas y de pigmentos. Aquí se hace referencia a la Sección 7.5 sobre “Caparrosa y productos relacionados”. El licor del producto de hierro empobrecido se limpia utilizando filtros para eliminar las partículas finas y, finalmente, se concentra en evaporadores.

3.3.2.5 HIDRÓLISIS (PRECIPITACIÓN DEL HIDRATO)

El dióxido de titanio hidratado se produce al hidrolizar el licor con vapor en recipientes de caucho y de acero suave recubierto de ladrillo.

La reacción de hidrólisis es:



La precipitación del TiO₂ hidratado se consigue hirviendo el licor durante algunas horas seguido por un enfriamiento a 60 °C. La adición de los núcleos adecuados de TiO₂ a cada lote determina el tamaño final del cristal y la forma del dióxido de titanio (cristales de anatasa o rutilo). Cabe señalar que hay muchas variaciones locales en esta etapa del proceso.

El TiO₂ hidratado se filtra para separarlo de la suspensión y la torta del filtro se lava para eliminar cualquiera de los iones metálicos absorbidos. En esta etapa del proceso se origina el ácido agotado con una concentración del 20 -25% de H₂SO₄ y del 10 – 15% de sales solubles (principalmente sulfatos de hierro, aluminio y magnesio), que se recicla o se neutraliza con cal o caliza para producir yeso. El yeso se vende preferentemente en los mercados locales como producto comercial (p. ej. yeso blanco) y, si no hay posibilidad de venderlo, se envía al vertedero.

Hay que tener en cuenta que como el licor del proceso principal es una solución supersaturada de iones de titanio hidratado, tiene que tratarse con cuidado para evitar una hidrólisis descontrolada (“inestabilidad”). Para dejar constancia de ello, el proceso exige operaciones constantes tanto en la tasa de producción como en el control de la temperatura. El licor, especialmente el que está hecho a partir de ilmenita, a menudo se concentra previamente para ayudar a la estabilidad y al control de la hidrólisis.

A lo largo de los años se han ido acrecentando los conocimientos especializados en la industria y prueba de ello es el trabajo realizado con los denominados índices bajos “F/T” (hierro/titanio). Todos los sistemas, siempre y cuando permitan un buen control durante la precipitación, parecen ser equivalentes desde el punto de vista operativo. La única variable es el tamaño de los flóculos de las cristalitas. Esto se controla con esmero para permitir, de la forma más ajustada posible, una distribución granulométrica consecuente de la descarga del calcinador en las etapas posteriores del proceso.

3.3.2.6 FILTRACIÓN Y LAVADO

El precipitado de TiO_2 hidratado se separa del licor madre (es decir, ácido “fuer-te”, aprox. 20 – 25% de H_2SO_4) en filtros de vacío. Este filtrado acídico puede reconcentrarse y reciclarse de nuevo en la etapa de digestión, o bien puede neutralizarse con cal o caliza y el yeso producido se puede vender para la fabricación de tablones para paredes, etc. Una vez que se ha separado el licor madre, la torta del filtro se lava con agua o con un ácido débil. Al sólido resultante se le añade un lodo con ácido sulfúrico diluido y aluminio o bien se añade una solución de titanio trivalente a modo de agente reductor para mantener el hierro en estado ferroso.

El lodo se “lixivia” (en ocasiones se denomina “blanqueo”) a 50 °C para eliminar las trazas finales de hierro. De esta forma los metales sólidos residuales (Fe, Cr, Mn y V) se eliminan del hidrato mediante la adición de un reductor (p. ej. titanio trivalente o aluminio) y un ácido (agente lixiviante). No se recomienda el empleo de cinc debido a su efecto potencial en la cadena alimenticia.

A continuación el lodo se somete a un lavado final y a una deshidratación. La pulpa todavía contiene ácido sulfúrico adsorbido que es imposible de eliminar mediante lavado. En esta etapa, los agentes acondicionantes y los núcleos de rutilo pueden añadirse a la pulpa resultante para mejorar el crecimiento de las cristalitas y para determinar la forma final del cristal durante la calcinación.

Un emplazamiento en la Europa de los 25 informa del empleo de ácido sulfúrico concentrado para el blanqueo pero no se han aportado detalles sobre esta técnica [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.2.7 CALCINACIÓN

Los hornos rotatorios se caldean directamente con petróleo o con gas. Por el efecto de la gravedad, la pulpa se mueve a contracorriente hacia los gases de combustión. El agua y los óxidos de azufre se extraen de la pulpa. La temperatura de control (particularmente cuando existe un contacto directo con la llama del gas) es importante en la producción del tipo correcto de cristalino y en el tamaño de la partícula del pigmento.

Al igual que con el gas del tanque digestor, el tratamiento de gas del calcinador de lavado se modernizó hace tiempo para reducir las emisiones de SO₂ por debajo del límite prescrito en la Directiva de armonización del dióxido de titanio [21, El Consejo de la UE, 1992]. El polvo de TiO₂ se elimina mediante lavado y se recicla. El SO₃ se elimina mediante precipitadores electrostáticos. El componente de SO₂ del gas se extrae por lavado o se oxida catalíticamente a SO₃ y se absorbe para formar ácido sulfúrico, que, a su vez, se recicla. En un emplazamiento, los gases residuales se utilizan parcialmente para la concentración previa del ácido residual.

3.3.2.8 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE

Una práctica habitual en la industria del titanio es el empleo de los términos ácido “fuerte” y “débil” cuya definición se halla en la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992]. Para definirlo de forma sencilla, por ácido fuerte se entiende el ácido sulfúrico con la fuerza que tiene inmediatamente después de la hidrólisis de la torta de la digestión (véase la Sección 3.3.2.2 anterior). Por ácido débil se entiende el ácido sulfúrico que resulta de la dilución del ácido fuerte, en concreto, cuando se lava la pulpa del TiO₂ precipitado que se produce por la hidrólisis de la torta de digestión. Existen dos opciones para el tratamiento del ácido residual fuerte: la reconcentración seguida del reciclado o de la neutralización – véase la Sección 3.3.2.6 y Figura 3.5. El ácido residual débil se recicla directamente (a tal fin únicamente existe una capacidad limitada dentro del proceso) o se neutraliza. Reconcentrar el ácido débil no resulta rentable ni tampoco razonable desde el punto de vista medioambiental.

3.3.2.9 SECCIÓN DE ACABADO

La sección de acabado es común a los dos procesos: el del cloruro y el del sulfato. El sólido resultante se enfriá, se muele, se recubre, se lava, se seca, se microniza

y se envasa. Antes de darle el recubrimiento, se emplean dos etapas de molienda:

- molido en seco para romper las partículas agregadas durante el proceso de calcinación (superior a 20 mm) a 75 - 100 μm ; y
- molido en húmedo para obtener partículas finas con el tamaño correcto a fin de conseguir propiedades de pigmento óptimas (0,2 – 0,4 μm).

3.3.2.9.1 *Recubrimiento*

El objeto principal del recubrimiento es mejorar la durabilidad y disminuir el amarilleamiento que se produce en ciertos tipos de pinturas, así como mejorar la dispersibilidad de los pigmentos dentro de sustratos concretos.

El recubrimiento implica la deposición de un pequeño porcentaje de otros materiales sobre la superficie del pigmento (habitualmente se emplean hidróxidos de sílice, titanio, circonio y aluminio). Los agentes de recubrimiento se añaden normalmente al lodo de la molienda en forma de sulfatos o cloruros solubles, mientras se agita continuamente.

Al ajustar el pH de la solución, el óxido hidratado se precipita sobre la superficie de las partículas del pigmento. Los recubrimientos de dos o más óxidos hidratados se pueden aplicar a un pigmento bien por separado mediante operaciones consecutivas o de forma simultánea en una única operación.

3.3.2.9.2 *Procesado final*

Después de dar el recubrimiento, el pigmento se lava y se seca antes de molerse por arrastre en un micronizador de vapor a alta velocidad o en un molino de chorro con el fin de separar las partículas agregadas. Esta etapa es esencial para una producción con la calidad exigida para todas las aplicaciones de los pigmentos modernos.

Las partículas generadas durante la micronización se eliminan a niveles bajos mediante filtros de mangas, antes de proceder a la condensación del vapor proveniente del molino de chorro, bien en intercambiadores de calor convencionales o en una columna barométrica. En el caso de que no se utilice la condensación del vapor, se retiran las partículas antes de purgar el vapor a la atmósfera.

A muchos pigmentos de TiO_2 también se les da un ligero tratamiento superficial orgánico para mejorar su dispersibilidad en una variedad de medios. Esto se realiza habitualmente durante la etapa final del molido. Se emplean una serie

de compuestos orgánicos a modo de aditivos. Los tipos más utilizados son derivados del poliol, amina y silicona.

El producto final se envasa en sacos de papel (de forma manual o automática), se embala en contenedores a “semi granel” o se exporta en cisternas por carretera.

3.3.2.10 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES ACUOSAS DEL PROCEDIMIENTO DEL SULFATO

Si no existieran operaciones de tratamiento del efluente, el procedimiento del sulfato generaría grandes cantidades de residuos de ácido sulfúrico fuerte y de efluentes acuosos acídicos, que contiene sulfatos metálicos y aguas de la etapa del postratamiento.

Los dos sistemas principales utilizados para tratar este ácido residual fuerte son el reciclado del ácido o la neutralización. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en los procesos modernos de producción del dióxido de titanio a menudo existe una estrategia global para los coproductos que incluye la producción y la comercialización de la caparrosa, lo que influye en la combinación concreta de los tratamientos seleccionados para un emplazamiento determinado – véase la Sección 7.5.

3.3.2.10.1 *Reciclado del ácido*

El ácido residual fuerte se concentra por evaporación en un complejo proceso multietapa hasta aproximadamente el 70% de H₂SO₄. Durante el proceso de concentración, las sales solubles se precipitan y se extraen por filtración después de enfriar el 70% del ácido. Este ácido puede utilizarse de nuevo en la etapa de digestión o puede concentrarse incluso hasta un máx. del 80% de H₂SO₄, y emplearse posteriormente en la digestión del mineral que contiene el TiO₂.

En un emplazamiento se ha constatado que el ácido residual, después de haberse concentrado a un nivel adecuado, se emplea para producir ácido fosfórico que posteriormente se emplea en la producción de fertilizantes.

Las sales del filtro separadas (principalmente sulfato de hierro en forma de monohidrato) también pueden descomponerse térmicamente en óxido de hierro y dióxido de azufre, que se convierte en ácido sulfúrico nuevo utilizado también en la etapa de digestión. Por tanto, existen fundamentalmente dos circuitos cerrados de reciclado: uno que trata el ácido que permanece como ácido en el proceso de TiO₂ y el otro que trata el ácido que se ha transformado en sulfato metálico y que debe descomponerse para recuperar los valores de azufre. De forma alterna-

tiva se pueden neutralizar las sales del filtro para emplearlas en la industria de los fertilizantes o para llevarlas al vertedero.

La etapa de esta operación que hace referencia a la producción de ácido sulfúrico a partir del SO₂ del tostado de las sales del filtro se aborda en el proceso del ácido sulfúrico – véase el BREF sobre LVIC-AAF (Química orgánica de gran volumen – amoniaco, ácidos y fertilizantes).

El esquema general se muestra en la siguiente Figura 3.5.

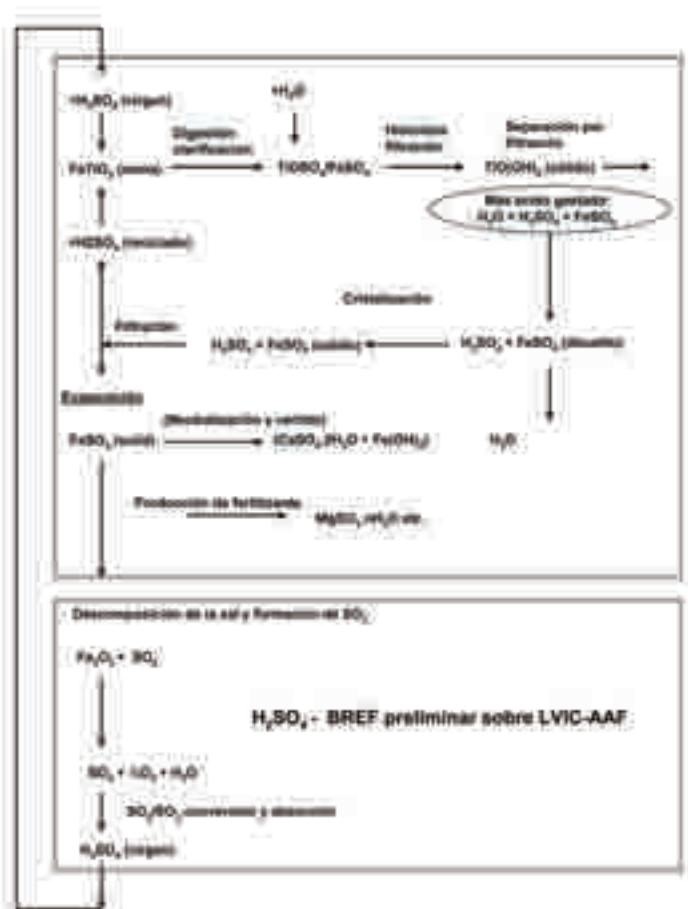


Figura 3.5: Esquema del proceso general de reciclado del ácido sulfúrico – TiO₂ por la procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.10.2 ***Neutralización***

La neutralización se emplea tanto para el ácido fuerte como para el débil. Normalmente, el proceso que se adopta para el ácido fuerte es una neutralización en dos etapas:

- etapa 1: neutralización con creta o caliza en la que se produce yeso blanco puro;
- etapa 2: neutralización a pH 8 – 9 con cal para producir “yeso rojo” que es una mezcla de hidróxidos metálicos estabilizados y yeso.

El objetivo de este proceso por etapas es que está diseñado para producir coproductos comerciales que se emplean en numerosas aplicaciones industriales y agrícolas. Cuando el yeso blanco se utiliza para elaborar placas de yeso, son necesarias etapas adicionales del proceso que garanticen que las propiedades del yeso sean compatibles con los requisitos de producción de las placas de yeso. La estrategia a largo plazo de la industria del procedimiento del sulfato de TiO₂ está destinada a obtener un balance óptimo de entradas y salidas. El mejor ejemplo es probablemente el yeso blanco que – gracias a su buena calidad – se aplica en la producción de placas de yeso, aún cuando existen abundantes suministros de yeso barato y subvencionado en Europa obtenido por la desulfurización de los gases de combustión.

Por lo general, el ácido débil también se neutraliza en un proceso en dos etapas que emplea caliza y cal para producir un solo producto: el yeso (rojo)

3.3.2.10.3 ***Agua residual del postratamiento***

El agua residual contiene principalmente pigmento y sulfato de sodio que se produce por el empleo de aditivos de sosa y con base de sosa en el proceso de recubrimiento final. Dependiendo de la calidad, se puede verter a ríos – después de eliminar los sólidos en suspensión – o bien se puede tratar para, a continuación, combinarse con el agua residual acidificada procedente de la instalación de sulfato.

3.3.2.10.4 ***Agua de refrigeración***

El agua que se utiliza específicamente para enfriamiento puede analizarse utilizando el BREF horizontal “Sistemas de refrigeración industrial”.

3.3.2.10.5 *Coproductos*

A continuación se enumeran los principales coproductos y sus aplicaciones:

- el sulfato ferroso se utiliza en tratamientos de aguas residuales municipales (extracción del fósforo), como materia prima para pigmentos de óxido de hierro y como aditivo para el hormigón (Cr antialergénico), forraje y fertilizantes;
- el sulfato ferroso se transforma en la forma férrica que se utiliza en el tratamiento del agua;
- el yeso blanco se emplea en la industria de tablones para paredes y en la industria del cemento y el yeso rojo se aplica en la agricultura. El yeso rojo también puede utilizarse como agente solidificante para hacer que los suelos sueltos de arcilla sean más estables (en autopistas, etc.). El yeso rojo mezclado con fertilizantes orgánicos también se emplea en terrenos de recubrimiento y en actividades de paisajismo en canteras, vertederos y emplazamientos contaminados. Por último, este coproducto puede utilizarse en la industria del cemento;
- los residuos de ilmenita (arena de ilmenita) pueden utilizarse como producto de silicato en la industria del cemento y como material de relleno en la mejora de terrenos;
- el óxido de hierro del tostado de sales del filtro se emplea en la industria del cemento;
- el ácido concentrado puede utilizarse en la industria de los fertilizantes;
- un CO₂ de alta calidad puede producirse durante la fabricación del yeso. Éste puede embotellarse y venderse para bebidas carbonatadas.

3.3.3 Consumo actual y niveles de emisión – el procedimiento del sulfato

Todos los datos provienen de los emplazamientos europeos mencionados en la Tabla 3.5 (a excepción de Police en Polonia y Celje en Eslovenia) corresponden al año 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Salvo que se especifique lo contrario, todas las unidades de emisiones y consumo se presentan en kilogramos por tonelada de pigmento de TiO₂. Para analizar los resultados medioambientales actuales de la producción del TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato – véanse la Figura 3.4 y el estudio de casos de los resultados medioambientales en la Sección 3.3.3.6.

3.3.3.1 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS

3.3.3.1.1 *Digestión*

Uso de mineral

El contenido en TiO₂ de las principales materias primas varía entre el 44 y el 80% y la mayor parte de los emplazamientos emplean la selección de materias primas que mejor se adapta a sus condiciones de suministro y procesado. Por norma general, durante un periodo determinado un emplazamiento utilizará bien escoria o ilmenita, aunque también pueden emplearse mezclas de escoria e ilmenita y, de hecho, hay dos emplazamientos que las utilizan con buenos resultados.

Cabe destacar que el impacto de diferentes minerales es un proceso complejo, por ejemplo, el empleo de escoria incrementa el consumo energético general pero reduce las emisiones de sólidos. Sin embargo, este efecto puede compensarse con una política activa de ventas de coproductos. Esta cuestión se trata en detalle en la evaluación del ciclo de vida en la Sección 3.4.5.

Materiales principales en la sección	Ilmenita	Escoria	Caudal de TiO ₂
kg/t de TiO ₂ (media)	1662	956	1131
kg/t de TiO ₂ (máxima de las medias)	2540	1405	1222
kg/t de TiO ₂ (mínima de las medias)	220 ^{(1), (2)}	0	1057

Notas:

1. Esta cifra es mucho más baja que el consumo teórico pero es incorrecto presuponer que el emplazamiento que utilizaba la cantidad mínima de ilmenita también empleaba la cantidad mínima de escoria;
2. En este caso, un emplazamiento mezcló en 1999 una pequeña cantidad de ilmenita con escoria como producto principal.

Tabla 3.35: Empleo de las principales materias primas de titanio ferroso en el procedimiento del sulfato

En la Tabla 3.35 se registra el empleo de las principales materias primas de titanio ferroso en el procedimiento del sulfato. Al igual que ocurre en el procedimiento del cloruro, esto hace que la comparativa directa de ambas aplicaciones no sea muy significativa. Si analizamos el caudal de TiO₂, podemos obtener una comparativa más útil. Se observa que el consumo medio es de 1131 kg de TiO₂ en materia prima por tonelada de pigmento de TiO₂ con un intervalo entre +/- 8%. Se considera que una variación dentro de este intervalo no es muy significativa, especialmente si se tiene en cuenta la variación en las mezclas de materia prima.

Uso de ácido sulfúrico

El consumo de ácido sulfúrico depende, en principio, del contenido de impurezas de la materia prima. Sin embargo, también está condicionado por la elección del tratamiento del efluente que controla la cantidad de ácido reciclado que puede utilizarse. Se trata de una cuestión medioambiental compleja que contribuye al balance de la evaluación del ciclo de vida debido a que existe una interacción entre los diferentes efectos medioambientales dependiendo del ácido y de la combinación de mineral que se emplea. En la Tabla 3.36 se muestra el ácido sulfúrico empleado en la producción de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato.

Materiales principales en la sección	Ácido sulfúrico nuevo (expresado en 100%)	Ácido sulfúrico reciclado (expresado en 100%)	Ácido sulfúrico total (expresado en 100%)
kg por t de TiO ₂ (media)	2362	1067	3250
kg por t de TiO ₂ (media máxima)	3740	1634	4394
kg por t de TiO ₂ (media mínima)	956	80	2430

Tabla 3.36: Ácido sulfúrico empleado en la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato

3.3.3.1.2 Reducción

Se necesita chatarra de hierro cuando la materia prima es ilmenita o una mezcla de escoria e ilmenita. El empleo depende principalmente de la cantidad de hierro férrico en el sistema. En la Tabla 3.37 se muestra la chatarra de hierro empleada.

Materiales principales en la sección	Chatarra de hierro
kg por t de TiO ₂ media	150
kg por t de TiO ₂ máximo	250
kg por t de TiO ₂ mínimo	127

Tabla 3.37: Chatarra de hierro empleada

3.3.3.1.3 Clarificación y cristalización

Para ayudar a separar las partículas finas sin reaccionar de las impurezas del licor se utilizan pequeñas cantidades de coadyuvante para la filtración. En esta etapa del proceso no se consume ningún otro material. Sin embargo, el residuo se neutraliza para estabilizar las impurezas de iones metálicos y eliminar cualquier ácido retenido antes de su posterior uso o eliminación. Normalmente se

emplea cal o caliza para este propósito. Estos datos se incluyen en la tabla de materiales generales empleados (Tabla 3.38) que se muestra más abajo.

3.3.3.1.4 *Hidrólisis, filtración y lavado*

Durante estas etapas del proceso no se consumen materiales significativos. No obstante, aquí se genera el ácido fuerte residual que exige tratamiento. Esto se realiza mediante reconcentración, etc. o mediante neutralización tal y como se describía en la anterior Sección 3.3.2.10 y se ilustraba en la Figura 3.5.

3.3.3.1.5 *Calcinación*

Para ayudar al crecimiento de los cristales se añaden pequeñas proporciones de sales minerales, tales como KCl.

3.3.3.1.6 *Tratamiento del efluente*

Consúltense las Secciones 3.3.3.1.8 y 3.3.3.1.9 más abajo.

3.3.3.1.7 *Acabado*

En esta etapa se consumen sulfatos de metales inorgánicos y de sosa cáustica y su empleo se incluye en el resumen de la Tabla 3.38, que se muestra más abajo.

3.3.3.1.8 *Sistemas de reducción de vertidos acuosos procedentes del procedimiento del sulfato*

Cuando se opta por la neutralización como un sistema de reducción, se emplean cantidades importantes de cal y caliza. Véase la Tabla 3.38, que analiza también el uso de materiales en la sección de acabado.

Materiales principales en la sección	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ (100%)	H_2O_2 (50%)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100%)	CaCl_2 (100%)	CaCO_3 (100%)	NaOH (100%)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (100%)
kg por t de TiO_2 (media)	21	12	363	15	1380	90	30
kg por t de TiO_2 (media máxima)	21	12	800	15	2954	168	53
kg por t de TiO_2 (media mínima)	21	12	30	15	36	46	15

Tabla 3.38: Materiales utilizados – sistemas de reducción de vertidos acuosos y sección de acabado [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.1.9 Sistemas de reducción de emisiones gaseosas procedentes del procedimiento del sulfato

Se pueden emplear pequeñas cantidades de cáustica y peróxido que se incluyen en la Tabla 3.38 mostrada más arriba.

A la hora de hacer un resumen de los principales materiales utilizados en todo el proceso (no incluidos en los cuadros y en las tablas anteriores) el aspecto más importante que ha de tenerse en cuenta es la amplia gama de materiales neutralizantes que se emplean dependiendo de si la neutralización es o no el principal método utilizado para el tratamiento del efluente. Algunos datos son específicos de uno o dos emplazamientos. Hay que destacar que cuanto más reciclado interno se efectúe, menos materias primas neutralizantes se emplean.

3.3.3.2 EMISIONES DE LOS SERVICIOS GENERALES – ENERGÍA Y AGUA

La idea original consistía en aportar los consumos de energía y agua de cada etapa del proceso – tal y como se ha efectuado anteriormente – sin embargo, esto se fue complicando en exceso debido a las limitaciones en los sistemas de medición que poseen los emplazamientos y, en el caso del agua, a las numerosas disposiciones de reciclado que existen. En su lugar, se presenta una serie simplificada de datos para los emplazamientos en conjunto.

3.3.3.2.1 Energía

El consumo energético general, para la producción de un pigmento de dióxido de titanio basado en el procedimiento del sulfato, se sitúa en el intervalo entre 24 y 45 GJ/t, con una media de aproximadamente 36 GJ/t.

Las unidades energéticas son GJ por tonelada de pigmento de TiO₂. En la Tabla se señalan los consumos de electricidad, vapor, gas y fueloil pesado para las tres etapas principales del proceso [20, CEFIC-TDMA, 2004] tal y como se muestra a continuación:

1. Preparación del mineral para la calcinación – Secciones 3.3.2.1 a 3.3.2.7.
2. Acabado – Sección 3.3.2.9.
3. Tratamiento del efluente – Sección 3.3.2.8.

Sección del proceso	Sulfato (media)	Sulfato (máximo)	Sulfato (mínimo)
Fecha	1999	1999	1999
Energía: consumo de TiO₂ en la preparación del mineral para la calcinación/oxidación			
Electricidad GJ/t	1,9	3,1	1,0
Vapor GJ/t	5,5	9,0	1,4
Gas GJ/t	9,7	12,5	7,3
Energía: consumo de TiO₂ en el acabado			
Electricidad GJ/t	1,3	3,4	0,6
Vapor GJ/t	8,5	12,8	1,2
Gas GJ/t	2,4	4,2	0,0
Energía: tratamiento de efluente			
Electricidad GJ/t	1,0	2,5	0,1
Vapor GJ/t	3,3	11,4	0,0
Gas GJ/t	0,4	3,0	0,0
Fueloil pesado, carbón, coque GJ/t	2,4	8,7	0,0
Energía total por emplazamiento	36,4	45,3	23,7

Tabla 3.39: Consumo energético en la producción del TiO₂ por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Cabe señalar que estas columnas de datos hacen referencia a la media, a los valores máximos y a los valores mínimos de los datos de cada una de las secciones de los diferentes emplazamientos [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Al igual que en el procedimiento del cloruro, se ha simplificado el análisis del consumo energético [20, CEFIC-TDMA, 2004].

También cabe señalar que estos son consumos de energía por emplazamiento y no incluyen la energía consumida en la producción de materias primas (mineral, oxígeno, etc.). Estos se analizan en el estudio de evaluación del ciclo de vida -véase la Sección 3.4.5. La evaluación del ciclo de vida emplea un método reconocido y auditable que utiliza rendimientos realistas de conversión energética de calor/potencia [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Preparación del mineral para la calcinación – comentarios

En esta etapa del proceso algunos emplazamientos presentan un consumo energético significativamente inferior al resto de emplazamientos sin ninguna razón en concreto. Existe una variación en la media en torno al +/-30%. A continuación se muestran las explicaciones más habituales:

- la electricidad empleada depende ampliamente del número y del tamaño de los flujos;
- el secado de la materia prima utiliza hasta 0,5 GJ/t de pigmento de dióxido de titanio;
- la escoria precisa más energía para el molido, es decir, alrededor de 0,2 GJ/t;
- en cuanto al vapor, las plantas de escoria no necesitan utilizar concentradores con valores de ~ 0,5 – 1,3 GJ/t ;
- el empleo de amoniaco para la cristalización por enfriamiento puede reducir el consumo energético;
- el vapor empleado en la concentración puede variar ampliamente si se emplean o no precalentadores de licor y concentradores multiefecto;
- el gas se utiliza principalmente para la calcinación y su consumo depende del tipo de deshidratación (sólidos de alimentación), del tipo de alimentación y del uso de reciclado del gas caliente. Los filtros prensa en el alimentador del calcinador permiten ahorrar 2 – 3 GJ/t de TiO₂ al tiempo que con el reciclado de gases calientes durante la calcinación se ahorra ~ 0,5 GJ/t de TiO₂.

Los valores típicos son:

- tornillo de vacío rotatorio sin reciclado de gas caliente (38% de sólidos): 12,5 GJ/t;
- tornillo de filtro prensa con reciclado de gas caliente (45% de sólidos): 7 – 8 GJ/t;
- es habitual tener una combinación entre medias.

El reciclado del ácido con el tostado de todas las sales añade aproximadamente un extra de 11,5 GJ/tonelada al total si se compara con la neutralización – véase cuadro en la sección “Tratamiento del efluente –comentarios”.

Acabado – comentarios

Aquí las variaciones son más fáciles de contabilizar ya que el consumidor dominante de energía (vapor) es el molino de chorro final (“micronización”). Los grados de pigmento de mayor calidad a menudo necesitan dos pasadas de molienda, es decir, utilizan prácticamente el doble de la energía que los grados con una sola pasada de molienda. Cada empresa tendrá su propio rango de grados de doble molienda en función de los clientes. Uno de los emplazamientos nunca microniza. Otras variaciones son:

- la electricidad consumida varía con las técnicas de molienda en seco y en húmedo (molinos Raymond, molinos de arena, molinos de perlas de vidrio), así como con la producción de grados sin recubrimiento. La molienda en húmedo puede añadir ~ 1 GJ/t de pigmento de TiO₂ producida;
- por norma general el gas únicamente se emplea para el secado. Las diferencias pueden deberse a la tecnología (un secador por pulverización sólo utiliza gas, un secador de banda emplea diferentes combinaciones de gas y de vapor);
- el vapor se utiliza para la molienda y el secado. En función de los tipos de grado el consumo por molienda puede variar de 5 a 10 GJ/t y la media es aproximadamente de 7 GJ/t. Una doble micronización puede incrementar hasta ~ 5GJ/ t de pigmento de TiO₂.

Tratamiento del efluente – comentarios

La neutralización consume bastante menos energía primaria que el reciclado del ácido. Esto se debe a que, para reciclar, se necesita tanto la reconcentración del “ácido fuerte” como el tostado de las sales del filtro para dar al ácido la concentración necesaria. En Europa se adoptan muchas permutaciones diferentes, lo que significa que la contribución al consumo energético general varía significativamente de una planta a otra (véase la Sección 3.3.3.2.1 anterior) tal y como se muestra a continuación:

- uno de los emplazamientos recicla y neutraliza y parte de las sales se exporta para tostarlas;
- otro emplazamiento exporta el ácido fuerte a otro emplazamiento para su reconcentración y posteriormente reimporta una cantidad equivalente de ácido reconcentrado;
- otro emplazamiento recicla y neutraliza sus sales del filtro;
- algunos emplazamientos únicamente neutralizan;
- uno de los emplazamientos exporta a otro emplazamiento sus sales del filtro para tostarlas y reimporta una cantidad equivalente de ácido;
- tres emplazamientos reciclan ácido y sales tostadas. El consumo energético necesario para tostar todas las sales se incrementa en ~ 5 GJ/t de TiO₂.

Tal y como se observa en la Tabla 3.40, la neutralización utiliza, en líneas generales, de 2 a 3 GJ/t de la energía del emplazamiento mientras que el reciclado del ácido (con el tostado de todas las sales) añade aproximadamente 14 GJ/t. La diferencia llega a ser de hasta 12 GJ por tonelada de pigmento de TiO₂ producida:

Consumo energético medio para la neutralización en GJ/t	2,3
Consumo energético máximo para la neutralización en GJ/t	6,5
Consumo energético mínimo para la neutralización en GJ/t	0,2
Consumo energético medio para el reciclado del ácido en GJ/t	13,8
Consumo energético máximo para el reciclado del ácido en GJ/t	18,0
Consumo energético mínimo para el reciclado del ácido en GJ/t	10,2

Tabla 3.40: Consumo energético en la producción del TiO₂ por el procedimiento del sulfato

3.3.3.2.2 *Consumo de agua*

Como consecuencia de las diferentes alternativas tecnológicas utilizadas, el consumo de agua es específico de cada emplazamiento. El ahorro en el consumo de agua en una planta ya existente es, a menudo, una cuestión de gestión y de control. Este es especialmente el caso de los emplazamientos más antiguos cuando, en otra época, el agua estaba disponible sin restricciones y no se consideraba un producto básico que mereciera la pena ahorrar. La concienciación de los principales consumidores es una de las características fundamentales. Las plantas de sulfato modernas están, por lo general, dotadas de un equipamiento diseñado para un uso eficiente del agua y existen muchas formas de reutilizar el agua en el procedimiento del sulfato.

Emplazamiento/tipo de proceso	Media de sulfato	Valor máximo de sulfato	Valor mínimo de sulfato
Fecha	1999	1999	1999
Total de agua por emplazamiento m ³ /t	189	770	60
Total industrial m ³ /t *	77	210	35
Agua de mar o río m ³ /t	246	720	79

* El “total industrial” es el agua importada al emplazamiento para el procesado de TiO₂ y el tratamiento del efluente con la excepción del agua de refrigeración para sistemas abiertos de entrada única expresada en este caso como agua de mar o de río.

Tabla 3.41: Consumo de agua en la producción del TiO₂, por el procedimiento del sulfato

3.3.3.3 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

A diferencia del procedimiento del cloruro, las secciones de las instalaciones no suelen estar integradas en lo que respecta a las emisiones gaseosas. Por lo tanto, es más fácil atribuir emisiones específicas a secciones concretas de la planta.

3.3.3.3.1 *Importación y preparación de materia prima*

En este apartado la cuestión más importante es el polvo. Algunos emplazamientos controlan sus emisiones desde los secadores de materia prima y, con frecuencia, no se suelen considerar significativas. En la Tabla 3.42 se presentan las emisiones de polvo y NOx.

Sustancia emitida	Polvo	NO _x
Método de tratamiento clásico	Filtros de mangas	
kg por t de TiO₂ (media)	0,04	0,03
kg por t de TiO ₂ (máximo)	0,08	0,04
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	0,0002	0,002
Periodo de recogida	1999	1999
Nº de datos (media)	11	3
Valor típico basado en el volumen	Polvo	NO_x
mg/Nm³ (media)	39^(*)	23

* Si se excluyera un emplazamiento, la media sería de 18 mg/Nm³.

Tabla 3.42: Emisiones de polvo y NO_x durante la producción del TiO₂ por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

3.3.3.3.2 *Digestión*

En la Tabla 3.43 se muestran las emisiones de SO₂ y H₂S en la sección de digestión para el tratamiento.

Emisiones gaseosas para el tratamiento		
Sustancia emitida	SO ₂	H ₂ S
Método de tratamiento clásico	Lavado	Lavado
kg por tonelada de TiO₂ (media)	0,47	0,003
kg por t de TiO ₂ (máximo)	1,91	0,010
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	0,00	0,000
Periodo de recogida	1999	1999
Nº de datos (media)	3	3
Nº de datos (máximo)	10	4
Nº de datos (mínimo)	1	1
Valor típico basado en el volumen	SO₂	H₂S
mg/Nm³ (media)	87	4

Tabla 3.43: Emisiones gaseosas en la sección de digestión durante la producción del TiO₂, por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En este punto, las emisiones de dióxido de azufre suelen ser la cuestión más importante. Cabe señalar que cuando la materia prima es roca de ilmenita, la emisión de SO₂ es probablemente cero y, en este caso, puede utilizarse un simple lavado de agua para eliminar cualquier niebla de ácido y SO₃. Si la escoria es la materia prima, entonces se emiten pequeñas cantidades de H₂S. Puede utilizarse un lavado cáustico y con agua.

3.3.3.3.3 *Reducción*

En la etapa de la reducción se emite algo de hidrógeno – véase la Tabla 3.44.

Sustancia emitida	Hidrógeno
Método de tratamiento clásico	Ninguno
kg por t de TiO ₂ (media)	1
kg por t de TiO ₂ (máximo)	2
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	0
Periodo de recogida	1999
Datos estimados en un solo emplazamiento. No se dispone de datos basados en el volumen	

Tabla 3.44: Emisiones de hidrógeno durante la etapa de reducción

3.3.3.3.4 *Hidrólisis, filtración y lavado*

En estas secciones no se producen emisiones atmosféricas, sin embargo, se puede consultar la Sección 7.5 sobre la “Caparrosa y productos relacionados”, ya que, en ocasiones, se generan emisiones atmosféricas que dependen de cómo se trata posteriormente la caparrosa para convertirla en coproductos comercializables.

3.3.3.3.5 *Calcinación*

Tal y como se desprende de la Tabla 3.45, las emisiones de dióxido de azufre constituyen la principal preocupación en todos los países de la Unión Europea. La planta de la República Checa no tuvo operativa su planta de ácido sulfúrico hasta el cuarto trimestre de 1999, de aquí que la media anual sea alta. La mayor parte de las instalaciones tienen patentado el equipamiento en el que se produce la conversión catalítica del SO₂ a SO₃ y la posterior absorción al ácido sulfúrico, que se recicla. El rendimiento de estas unidades depende de muchos factores tales como la edad del catalizador, el nivel de contaminación con polvo, el tamaño y el número de unidades, etc. (Véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)).

Este amplio intervalo de datos se debe a que en algunos emplazamientos se efectúan mediciones “continuas”. Una de las plantas tiene una disposición única en la que los gases del calcinador se alimentan directamente en su planta de ácido sulfúrico. Otra planta tiene un sistema directo de lavado de agua “no contaminante” ya que en el proceso se reutiliza toda el agua de lavado.

Sustancia emitida	Niebla del ácido	Polvo	SO ₂	NO ₂
Método de tratamiento clásico	Precipitadores electroestáticos de niebla		Oxidación catalítica	Ninguno
kg por t de TiO₂ (media)	0,65	0,24	3,5	0,6
kg por t de TiO ₂ (máximo)	1,57	0,65	12,10	1,20
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	0,00	0,00	0,01	0,04
Periodo de recogida	1999	1999(*)	1999	1999
Nº de datos (media)	4	4	70082	2
Nº de datos (máximo)	4	10	175200	4
Nº de datos (mínimo)	4	1	4	1
<hr/>				
Valor típico basado en el volumen	Niebla ácida	Polvo	SO ₂	NO ₂
mg/Nm³ (media)	33	23	713	98

Tabla 3.45: Emisiones gaseosas de la calcinación durante la producción del TiO₂, por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.3.6 Acabado

Las emisiones de polvo de la sección de acabado se muestran en la Tabla 3.46.

Sustancia emitida	Polvo de la molienda	Polvo de la micronización
Método de tratamiento clásico	Ciclones/filtros de mangas	Filtros de mangas
kg por t de TiO₂ (media)	0,01	0,156
kg por t de TiO ₂ (máximo)	0,2	0,370
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	0,00	0,002
Periodo de recogida	1999	1999
Nº de datos (media)	7	18
Nº de datos (máximo)	12	40
Nº de datos (mínimo)	2	2
Valor típico basado en el volumen	Polvo de la molienda	Polvo de la micronización
mg/Nm³ (media)	12	27(*)

(*) Si se tienen en cuenta los datos de 2001, el valor típico basado en el volumen para el polvo derivado de la micronización es de 20 mg/Nm³, debido principalmente a la mejora en un emplazamiento.

Tabla 3.46: Emisiones de polvo desde la sección de acabado durante la producción del TiO₂, por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Las emisiones de polvo durante la molienda a chorro están sujetas a un control riguroso. Dado que todas las instalaciones utilizan un equipamiento similar, se presupone que la variación en los datos se debe a motivos operativos.

3.3.3.3.7 *Sistemas de reducción de emisiones a la atmósfera – el procedimiento del sulfato*

Tal y como se muestra en la Figura 3.5, cabe señalar que el SO₂, que proviene de la instalación de tostado de las sales del filtro, se trata de acuerdo con la información presentada en el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF).

3.3.3.4 VERTIDOS AL AGUA

3.3.3.4.1 *Hidrólisis, filtración y lavado*

Los vertidos acuosos más importantes se asignan a las secciones de filtración y lavado, específicamente al lavado, ya que, de acuerdo con la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992], está prohibido verter en el medio acuoso el “ácido fuerte”, que es el producto de la sección de filtración (originado en la hidrólisis primaria del sulfato de titanilo).

Cabe señalar que la concentración de sulfato y de la mayor parte de los iones metálicos en el efluente final de la instalación depende de la cantidad de caparraza y de los productos relacionados con la caparraza que se extraen (véase la Sección 7.5), así como del nivel de tratamiento del efluente. No existen diferencias en el tipo de emisiones tanto si se ha utilizado la neutralización como el reciclado del ácido. Sin embargo, mediante la neutralización se puede alcanzar un nivel inferior de contaminantes. Tal y como se ilustra en la Tabla 3.47, no se produce ninguna otra emisión significativa al agua procedente del proceso, a excepción de sólidos en suspensión y de los sulfatos de sodio de la sección de acabado que se muestran más abajo. El sulfato de sodio se origina por agentes cáusticos y por agentes con base cáustica que se emplean para depositar el recubrimiento superficial sobre el pigmento. Los iones que suscitan preocupación son el sulfato y los metales por lo que se controlan exhaustivamente en todos los países.

Método de tratamiento	Reciclado del ácido o neutralización					
Sustancia emitida	Sulfato	Hierro	Cd	Hg	Otros metales*	Sólidos en suspensión
Periodo de recogida	1999	1999	1999	1999	1999	1999
kg por t de TiO ₂ (media)	274	18	0,000799	0,000310	3	12
kg por t de TiO ₂ (máximo)	730	158	0,003200	0,002200	17	41
kg por t de TiO ₂ (mínimo)	30	0	0,000001	0,000000	0,001	0,09
Nº de datos (media)	296	335	65	65	155	4579
Nº de datos (máximo)	1095	1095	365	365	730	35040
Nº de datos (mínimo)	12	12	4	4	1	12
Valores típicos basados en el volumen	Sulfato	Hierro	Cd	Hg	Otros metales	Sólidos en suspensión
mg/litro	5151	259	0,022	0,0089	58	213

* Otros metales son: manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti), cinc (Zn), cromo (Cr), plomo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu), arsénico (As)

Nota: Tal y como se desprende de los datos suministrados por UBA-Alemania, las instalaciones alemanas tuvieron un rendimiento mejor, aparte del Cadmio (Cd), dado que las demás cifras de carga máxima (sulfato, hierro, mercurio, y sólidos en suspensión) fueron inferiores siendo la carga máxima de "otros metales" de 1 kg/t de TiO₂, con una carga de 0,05 kg de Cr/t de pigmento de TiO₂.

Tabla 3.47: Principales vertidos acuosos procedentes de la producción del TiO₂ basada en el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

A continuación se muestran los comentarios sobre ciertos iones emitidos:

Sulfato: Se trata de una variable clave prescrita en la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992] donde el nivel máximo permitido de emisiones es de 800 kg/t de TiO₂. Cuanto más bajo sea el nivel, más tratamiento del efluente se lleva a cabo. Existe una línea base de concentración de sulfato de ~100 kg/t que se origina del sulfato de sodio proveniente del proceso de recubrimiento mencionado anteriormente.

En la actualidad las instalaciones con las emisiones de sulfato más elevadas tienen entre manos proyectos para reducir de forma considerable el nivel actual. Las plantas que vierten en el mar Mediterráneo han sido, durante muchos años, casos especiales donde las autoridades nacionales competentes exigen un tratamiento total, y lo mismo ocurre ahora en el mar Báltico. Esto se corresponde con

el extremo inferior del intervalo. De forma análoga, las instalaciones que descargan en el Rin tienen límites especiales pero, en este caso, la variable que se controla es el contenido de cromo (véase “Otros metales” más adelante).

Hierro: El hierro se ha separado de los metales dado que, junto con el titanio, es el metal más importante en el mineral de ilmenita original (la fórmula de la ilmenita pura es $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$).

Mercurio y cadmio: Se presentan datos sobre estos metales dado que constituyen la denominada “lista negra” de metales por ser los más ecotóxicos. Por suerte las emisiones son muy bajas y se aproximan a los límites de detección de los métodos analíticos normales. Es probable que la fuente primaria de estos metales sea el ácido sulfúrico antes que el mineral de titanio ferroso.

Se considera que estos metales no se ven afectados por el tratamiento normal del efluente. Al objeto de proporcionar una perspectiva a estos valores, cabe señalar que, por término medio, se emite menos de un gramo por cada tonelada de TiO_2 producida.

Otros metales (Mn, V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As): Se incluyen para garantizar que exista una perspectiva de todas las emisiones potencialmente peligrosas. Por lo general, la concentración de estos iones (como hierro y sulfato) depende de la fuente del mineral y del alcance del tratamiento del efluente.

3.3.3.4.2 *Acabado*

Los sólidos en suspensión (TiO_2 insoluble) son los únicos vertidos al agua significativos que se incluyen en la última columna de la anterior Tabla 3.47.

3.3.3.5 RESIDUOS SÓLIDOS

3.3.3.5.1 *Clarificación y cristalización*

La cantidad unitaria de residuos del digestor neutralizados va fundamentalmente en función del contenido de impurezas no sulfatadas de la materia prima. Por norma general se trata principalmente de una función del contenido en sílice. En la Tabla 3.48 se presentan los datos sobre residuos vertidos al suelo relativos al residuo del digestor neutralizado.

Residuos vertidos al suelo	
Método de tratamiento	Neutralización con cal
Sustancia emitida	Residuo neutralizado
kg por t de TiO₂ (media)	307
kg por t de TiO₂ (máximo)	420
kg por t de TiO₂ (mínimo)	180

Tabla 3.48: Residuos vertidos al suelo de los residuos del digestor (para la producción del TiO₂ por el procedimiento del sulfato)
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.5.2 *Sistemas de reducción de vertidos acuosos del procedimiento del sulfato*

En la Tabla 3.49 se citan principalmente los residuos vertidos al suelo procedentes especialmente de la neutralización de los vertidos acuosos del procedimiento del sulfato.

Residuos vertidos al suelo					
Tratamiento		Neutralización caliza/cal	Neutralización caliza	Tostador	Neutralización caliza
Emitido	Residuo neutralizado	Yeso rojo	Yeso blanco	Sales del filtro tostadas	Sales del filtro neutralizadas
kg/ t de TiO ₂ (media)	117	3849	0	196	1327
kg/ t de TiO ₂ (máximo)		6918	0		
kg/ t de TiO ₂ (mínimo)		1113	0		

Tabla 3.49: Residuos vertidos al suelo de la neutralización de vertidos acuosos por el procedimiento del sulfato
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Se trata de una situación compleja ya que, a corto o medio plazo, la cantidad de residuos eliminados en el suelo depende de una serie de factores:

- el proceso de tratamiento del efluente;
- el éxito de la estrategia de marketing de los coproductos y, en algunos casos;
- los compromisos de los contratos con el vertedero.

Si se analizan los datos sobre cada sustancia:

Yeso rojo: en este caso el intervalo de tonelaje depende de una serie de factores asociados al tipo de materia prima y al modo de procesarla, tal y como se indicaba anteriormente en la sección sobre el ácido empleado. Sin embargo, también

depende del éxito que tengan los emplazamientos a la hora de comercializar este producto como coproducto. En algunas áreas geográficas, en las que existen canteras antiguas que necesitan rellenarse con material inerte, puede existir una fuerte demanda de yeso rojo y el tonelaje enviado al vertedero podría reducirse sustancialmente o incluso suprimirse.

Yeso blanco: puede observarse que las cantidades eliminadas al suelo son nulas. Esto se debe a que se emplea todo como coproducto comercial para la producción de placas de yeso.

Sales del filtro tostadas: datos de un emplazamiento.

Sales del filtro neutralizadas: datos de un emplazamiento.

3.3.3.6 RESULTADOS MEDIOAMBIENTALES – PLANTA DE GRIMSBY 2002

El objeto del presente caso de estudio es salvar la brecha que existe después de 1999 cuando se recogieron los datos de rendimiento originales.

El año 2002 fue el primer año de funcionamiento completo de la nueva planta combinada de calor y energía (CHP) [86, El Consejo de la UE, 2004] y del nuevo servicio de importación de ácido sulfúrico. Con esta importante reestructuración en el suministro energético para el emplazamiento y en el suministro de una materia prima importante se pudieron cumplir los objetivos clave, principalmente porque se logró una reducción importante en las emisiones del emplazamiento, se simplificó el funcionamiento y se mejoraron los resultados de negocio en el emplazamiento.

La Figura 3.6 presenta un balance general de la producción global para 2002 en Grimsby, que ilustra las entradas y salidas principales del proceso de producción de dióxido de titanio basado en el procedimiento del sulfato.

Inventario de emisiones

En el informe del emplazamiento de 2001, se estimó una importante reducción de las emisiones de SO_x, NO_x y partículas como resultado de los proyectos de importación del ácido sulfúrico y de combinación de calor y energía. Esto permitió el cierre y el desmantelamiento de la instalación de calderas del emplazamiento y de las plantas de producción de ácido, que eran las fuentes principales de estas emisiones. Tal y como se muestra a continuación, durante el primer año de la puesta en marcha completa de estos dos proyectos, se demostró claramente que se había producido una reducción importante:

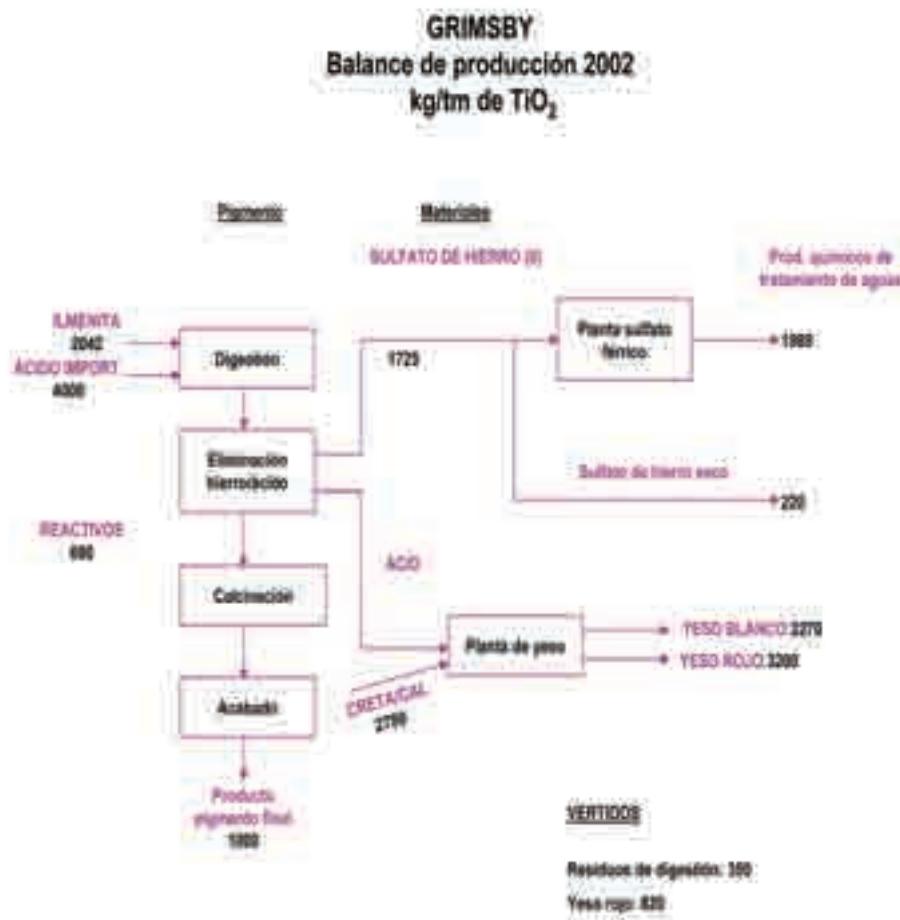


Figura 3.6: Principales entradas de materias primas y salidas de producción – Emplazamiento de Grimsby, 2002
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Óxidos de azufre

El conjunto de emisiones de óxidos de azufre, SO_x, en el emplazamiento disminuyó en un 84% durante 2002. Esta es sólo una de las últimas iniciativas de planta de Grimsby para reducir las emisiones de SO_x desde principios de los

años noventa. La calcinación de pigmento supone ahora más del 99% de todo el SO_x emitido desde el emplazamiento.

Óxidos de nitrógeno

El conjunto de emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) del emplazamiento disminuyó en un 89% durante 2002. Esto se debe al cierre de la instalación de calderas y al desmantelamiento de las turbinas de gas originales en la planta de yeso. La calcinación del pigmento vuelve a ser también en este caso la fuente más importante de emisiones de NO_x (77% del total).

Cloruro de hidrógeno (HCl)

Las dos fuentes de HCl en el emplazamiento son la dilución del tetracloruro de titanio y la preparación de núcleos de TiO₂ (mediante la reacción de hidróxido de sodio con tetracloruro de titanio diluido). Las dos áreas tienen ahora nuevos sistemas de lavado. En 2002 se encargó un lavador mejorado en la dilución del tetracloruro de titanio, y en la actualidad se ha reducido el total de emisiones de HCl en el emplazamiento de 2 toneladas en 2001 a 8 kilogramos en 2002.

Dióxido de carbono (CO₂)

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) en el emplazamiento, el principal contribuidor al calentamiento global, mostraron una reducción del 44% en 2002. Este CO₂ procede del empleo de combustible y, como subproducto, de la neutralización de flujos de residuos ácidos para formar yeso.

En la Figura 3.7 se ilustran las emisiones de dióxido de carbono asociadas con la producción del TiO₂ en la planta de Grimsby en el periodo comprendido entre 1997 – 2002.

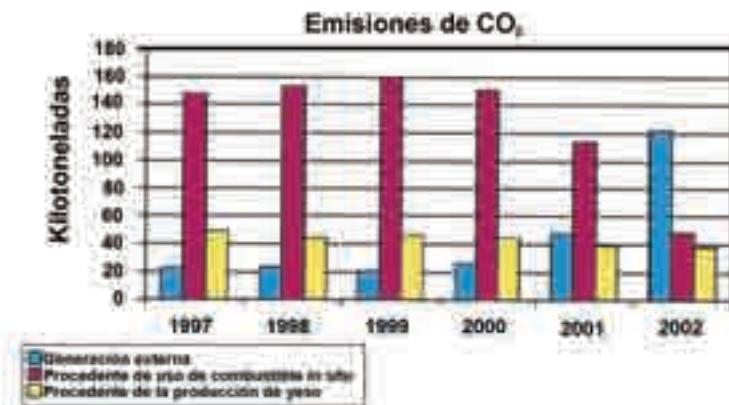


Figura 3.7: Emisiones de CO₂ relacionadas con la producción del TiO₂ en la planta de Grimsby por el procedimiento del sulfato
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Monóxido de carbono (CO)

Las emisiones de monóxido de carbono (CO) han caído en un 91%. La única fuente significativa en el emplazamiento es ahora el secador de yeso blanco.

Partículas (polvo/gotitas)

A partir de 2001 se registró una reducción del 67% en la cantidad de partículas emitidas. Existen muchos puntos de emisión que contribuyen a alcanzar este total, entre ellos, el molido de la ilmenita, el secado del pigmento y el molido del pigmento. La mayor fuente de emisiones era la combustión incompleta del fueloil pesado en la planta de calderas del emplazamiento. Cuando se desmanteló la planta de calderas, las emisiones de partículas cayeron significativamente. Durante 2002 concluyeron varios proyectos para reducir las emisiones de gotitas.

Emisiones de efluentes líquidos

La reducción de estas emisiones se logró incrementando el tratamiento (neutralización) de los flujos de efluentes de la planta. El objetivo fijado para el año 2003, por parte del emplazamiento, fue consolidar estas cifras de vertidos de sulfato y establecer límites diarios/semanales en las concentraciones de un número de especies en los efluentes líquidos principalmente ácidos, sólidos y metales.

En la Figura 3.8 se ilustra la concentración de sulfato en el efluente líquido en la planta de Grimsby en el periodo comprendido entre 1995 y 2002.

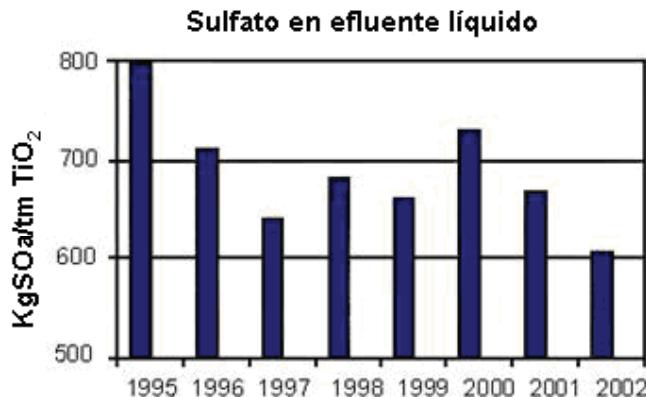


Figura 3.8: Carga de sulfato en el efluente líquido procedente de la producción del TiO₂ por el procedimiento del sulfato en la planta de Grimsby [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Fuentes no renovables

Esta área sigue acaparando mucha atención. Durante 2002 se han obtenido grandes beneficios para el emplazamiento, al reducir la unidad de consumo de energía gracias a la puesta en marcha de la instalación de cogeneración. El emplazamiento también ha logrado fijar una nueva línea base de consumo de agua para la nueva planta instalada.

El emplazamiento obtuvo una reducción del 18,7% (sobre la línea base de 2000) en el consumo de energía unitario. Esto permite que el emplazamiento se sitúe en una sólida posición desde la que puede cumplir su objetivo de reducir en un 25% el consumo de energía unitario para finales de 2005. El consumo de energía de la unidad de 2000 a 2002 para la producción del TiO₂ en la planta de Grimsby se ilustra en la Figura 3.9.

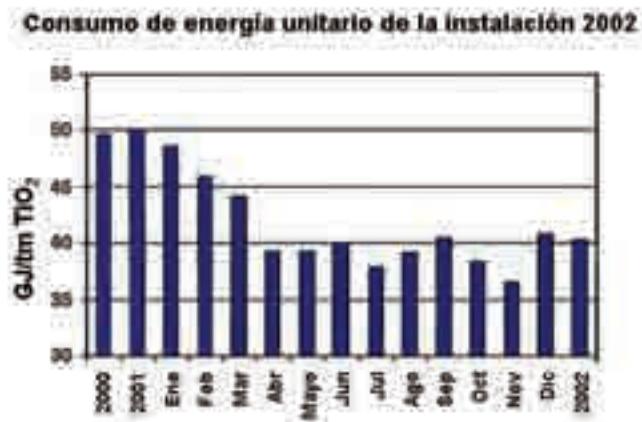


Figura 3.9: Consumo de energía unitario de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato en la planta de Grimsby [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Consumo de agua

El consumo total de agua en el emplazamiento ascendió a 6,13 millones de m³ al año. Esto significa un incremento general muy pequeño (2%) desde 2001. Sin embargo, el consumo de agua unitario descendió un 13% de 115,9 m³/tonelada de TiO₂ a 100,4 m³/tonelada de TiO₂.

Aumento de nivel del reciclado del ácido

La cifra de reciclado del ácido para 2002 fue del 8,0% alcanzándose así el objetivo. El objetivo para 2003 se basó en un tope de la relación ácido/ilmenita a fin de controlar la entrada de sulfato al emplazamiento.

En la Tabla 3.50 se presentan las emisiones anuales detalladas hasta el año 2002 correspondientes a la planta de Grimsby (en kg/tonelada de pigmento de TiO₂).

	1999 kg/t de TiO ₂	2000 kg/t de TiO ₂	2001 kg/t de TiO ₂	2002 kg/t de TiO ₂
Vertidos al agua				
SO ₄ total	630	689	619	591
H ₂ SO ₄	152	169	149	170
Fe	159	174	143	136
Sólidos	41	36	30	59
Ti	6	6	5	6
Mn	7	8	7	7
V	0,23	0,30	0,26	0,20
Zn	0,17	0,25	0,17	0,18
Cr	0,08	0,11	0,11	0,08
Pb ^(b)	0,009	0,009	0,010	0,009
Cu	0,020	0,022	0,022	0,020
Ni	0,023	0,028	0,011	0,013
As	0,003	0,001	0,001	0,001
Cd	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004
Hg ^(c)	0,00002	0,00001	0,00001	0,00003
Emisiones a la atmósfera				
SO _X total	37,9	38,1	33,4	0,0
SO _X TiO ₂	7,7			4,7
Partículas	1,9	2,5	2,2	0,7
NO _X	6,0	5,8	5,2	0,5
HCl	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,8	0,8	0,6	0,0
CO ₂ (de la generación fuera del emplazamiento) ^(d)	306	401	872	1979
CO ₂ (del combustible) ^(d)	2328	2363	2083	778
CO ₂ (de la instalación de yeso)	673	699	713	616
Residuos al vertedero				
Yeso	1329	1512	1586	819
Residuo del digestor neutralizado	303	352	360	348
Residuos industriales varios	52	155	70	55
Residuos peligrosos varios ^(a)	4	9	9	7
Residuo reciclado	15	41	21	28
Energía empleada				
GJ	41	43	42	40

1GJ=1 x 10⁹ julios o aproximadamente 278 kWh. La energía empleada se calculó convirtiendo a GJ el total del consumo energético del emplazamiento en kWh (para electricidad y combustible) mediante factores de conversión (a una eficiencia de conversión del 34%).

Los datos de 1992 a 1997 están a disposición en el informe del emplazamiento de Grimsby de 1998.

- (a) El residuo especial incluye el catalizador de la instalación de ácido, disolventes, aceites y grasas.
- (b) Se ha constatado que la concentración de plomo en el efluente es inferior al nivel del instrumento analítico de detección. Desde 1994, la masa de las emisiones se ha recalculado utilizando una cifra límite de detección estándar al año. No se ha experimentado ningún cambio en las concentraciones detectables de plomo.
- (c) Emisiones de mercurio calculadas de los análisis externos de la Agencia de Medio ambiente que tienen límites de detección más bajos que los métodos Huntsman Tioxide.
- (d) Calculado utilizando los nuevos factores propuestos por la Asociación de Industrias Químicas para los actuales informes de cambio climático de Levy.

Tabla 3.50: Emisiones anuales detalladas hasta 2002 en la planta de Grimsby por el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD –procedimiento del sulfato

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de proceso, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procesos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben tenerse en cuenta a la hora definir las MTD, y las técnicas de esta sección se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida de lo posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD. Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal y como se muestra en la Tabla 3.51.

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9, que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (véase el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 3.51: Información desglosada para las técnicas descritas en esta sección.

3.3.4.1 ELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA PARA IMPORTACIÓN

Descripción

Se aconseja actuar según el principio general que consiste en seleccionar minerales con el menor contenido de impurezas posible. La elección de escoria o ilmenita a un nivel determinado es una cuestión que afecta a la evaluación del ciclo de vida (véase la Sección 3.4.5). Sin embargo, una vez que se ha tomado esta decisión clave, se debe hacer de forma óptima antes de invertir en una nueva planta puesto que dicha decisión habitualmente determina la estrategia a largo plazo del marketing de los coproductos. Normalmente hay pocas opciones para cambiar de ilmenita a escoria, o viceversa, bien debido a la capacidad, a la gestión del coproducto o a la disponibilidad de alimentación de ácido de diferentes concentraciones. Sin embargo, se puede utilizar una mezcla de ilmenita y escoria

(véase la Sección 3.3.3.1.1) o digerir la ilmenita y la escoria por separado combinando el licor resultante pero, únicamente, dentro de márgenes limitados.

Ventajas medioambientales logradas

La elección de minerales de titanio ferroso, con un bajo contenido de impurezas, permite minimizar los residuos derivados de la producción del TiO₂ emitidos al medio ambiente. En el emplazamiento de producción del TiO₂, el empleo de escoria genera menos residuos por la producción del TiO₂. Sin embargo, algunos productores de TiO₂ son capaces de hallar aplicaciones para estos flujos de “residuos”. Al objeto de evaluar el impacto en el medio ambiente en su conjunto, es necesario prestar atención a los efectos cruzados.

Efectos cruzados

Desde el punto de vista del impacto medioambiental es posible que a largo plazo resulte una mejor opción elegir escoria de titanio que la de ilmenita en el emplazamiento de producción del TiO₂. Sin embargo, cuanto más puras son las materias primas para la producción del TiO₂ (p. ej. escoria de titanio), más energía se necesita para la preparación de las materias primas de titanio ferroso y más residuos se generan en el emplazamiento del proveedor (véase la evaluación del ciclo de vida en la Sección 3.4.5).

Datos operativos

No se han aportado datos concretos con respecto al procesado de las mezclas de escoria e ilmenita pero, habida cuenta de que el coste de escoria de titanio es mucho más elevado que el de la ilmenita, es necesario analizar minuciosamente el material y la eficiencia energética del proceso en el que se incluye una evaluación global del impacto medioambiental y un cálculo detallado del coste de fabricación antes de tomar decisiones estratégicas a largo plazo, p. ej. la remodelación de la planta o la construcción de una nueva planta de TiO₂ en el emplazamiento.

Aplicabilidad

La elección de la materia prima es aplicable a todos los productores de pigmentos de TiO₂ (en total en la Europa de los 25 hay nueve productores, 19 emplazamientos y 20 instalaciones – véase la Tabla 3.5). Sin embargo, cabe destacar que esta técnica se aplica, hasta cierto punto, tanto para los procedimientos del sulfato como para los del cloruro (ya que el rutilo natural es actualmente una materia prima muy escasa y los titulares de las instalaciones basadas en el procedimiento del cloruro utilizan principalmente rutilo sintético).

Economía

No se han aportado datos aparte del estudio de evaluación del ciclo de vida incluido en la Sección 3.4.5.

Impulsores de la implementación

La disminución de la energía empleada y la reducción del impacto medioambiental en el emplazamiento que produce TiO₂, contrarrestado por los precios más

altos de la materia prima refinada de titanio ferroso. Se trata de una cuestión compleja y, tal y como se indicaba por la evaluación del ciclo de vida, deben valorarse muchos factores.

Ejemplo de plantas

Quince plantas europeas de TiO₂, basadas en el procedimiento del sulfato, emplean tanto ilmenita como escoria de titanio o bien una mezcla de ambas (véase la Tabla 3.5).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [26, EIPPCB, 2003], [70, Agencia Medioambiental, 1999], [21, El Consejo de la UE, 1992], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [42, UBA-Alemania, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.2 PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Descripción

Antes de procesar el mineral es necesario que esté seco y que contenga poca humedad. Para garantizar que el mineral se suministra en estado seco puede ser necesaria la colaboración de los proveedores primarios y de aquellos que transportan y manipulan el mineral. Un almacenamiento cubierto impide que el mineral se moje por la lluvia. El mineral se tritura antes de un procesado posterior y, por tanto, no se puede mojar, ya que el rendimiento de la sección de trituración caería sustancialmente creando un cuello de botella en el proceso de producción del TiO₂. Además, el excedente de humedad en el mineral (ilmenita, escoria de titanio) puede provocar un calentamiento y una reacción prematura durante la mezcla del mineral con el ácido sulfúrico en la sección de digestión (véase la Sección 3.3.4.3). Por tanto, si el mineral se llega a humedecer durante el transporte, tiene que secarse antes del posterior procesado, lo que implica un consumo energético asociado a emisiones de productos de combustión. La molienda de la ilmenita a un tamaño óptimo maximiza la eficiencia de la sulfatación y, por tanto, ahorra recursos. En la preparación del mineral, las emisiones de polvo se controlan mejor utilizando filtros de mangas de alta homogeneidad que disponen del tejido de tela adecuado y de una rutina de mantenimiento para minimizar las emisiones de polvo.

Ventajas medioambientales logradas

Se necesita menos energía para secar (y triturar) el mineral de titanio suministrado con un contenido de humedad bajo y, por tanto, menos emisiones de CO₂, SO_x y NO_x, que, de lo contrario, generaría una cantidad adicional de energía necesaria para secar más mineral húmedo.

Efectos cruzados

Cuando el mineral de titanio ferroso se manipula en estado seco cabe esperar un aumento en la cantidad de polvo.

Datos operativos

El mineral (ilmenita, escoria de titanio) se seca hasta un contenido en humedad de <0,1% [42, UBA-Alemania, 2001]. Los niveles de las emisiones de polvo y de NOx están en el orden de las presentadas en la Sección 3.3.3.3.1. Las emisiones específicas de polvo a la atmósfera se sitúan en el intervalo de 0,0002 a 0,08 kg/t de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004] y las emisiones máximas de polvo a la atmósfera se sitúan en 4 kg/t de TiO₂ [42, UBA-Alemania, 2001]. Las emisiones específicas de NOx a la atmósfera están en el rango de 0,002 a 0,04 kg/t de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Menos emisiones por el secado. Mejores resultados de la sección de triturado. Reacción controlada en la sección de digestión.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Plantas de dióxido de titanio en Leverkusen (procedimiento del sulfato), Nordenham, Uerdingen, y Duisburgo, todas ellas ubicadas en Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.3.4.3 DIGESTIÓN DEL MINERAL

Descripción

En el proceso de digestión por lotes o discontinuo, el material de titanio ferroso triturado reacciona con ácido sulfúrico normalmente al 80 – 95%. Sin embargo, se emplean diferentes flujos de ácido sulfúrico con concentraciones del 70 – 80 % hasta llegar al 96%. La concentración del ácido añadido varía entre 92 y 106% [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

Después de alcanzar la temperatura necesaria, la torta tiene que madurar durante 1 – 12 horas, dependiendo de la materia prima utilizada, para así lograr el rendimiento más elevado posible. Durante la digestión del mineral de titanio

ferroso, se generan gases residuales. Estos gases residuales contienen SO_2 y H_2S . El sistema discontinuo se conecta a un sistema de lavado de alta eficiencia en el que los gases residuales se tratan antes de ser emitidos a la atmósfera. La torta obtenida por la digestión del mineral en ácido sulfúrico se disuelve a continuación en agua fría o en ácido diluido a temperaturas por debajo de 85 °C para evitar una hidrólisis prematura. La concentración de TiO_2 , en la solución obtenida oscila entre 8 – 12% (digestión de ilmenita) y 13–18% (descomposición de escoria de titanio).

Cabe señalar que en la industria se dispone de amplios conocimientos especializados a la hora de optimizar el proceso discontinuo, para alcanzar una eficiencia máxima, cuando se han de fijar diversas variables de procesado interdependientes para cada nuevo mineral importado (p. ej. finura del mineral, concentración del ácido y tiempo por lote asociado al equilibrio entre ácido sulfúrico concentrado, reciclado y fresco). Un buen principio suele ser maximizar la proporción de ácido sulfúrico reciclado que se utiliza. Si el ácido reciclado está demasiado diluido, se pierde la eficiencia química de la digestión. La digestión es prácticamente un proceso único y las empresas necesitan mantener estables todas las condiciones para cualquier mineral o mezcla de mineral con el fin de asegurar la máxima eficiencia de la reacción química. También es necesario obtener una textura de torta que permita una fácil solubilidad. Una digestión altamente eficiente es prácticamente un proceso único porque supone el calentamiento de un lodo concentrado (para iniciar una reacción exotérmica) que cambia a estado sólido y, posteriormente, las últimas etapas vitales de conversión de los átomos de titanio en una matriz soluble se producen en estado sólido. Durante muchos años de funcionamiento se ha desarrollado una habilidad práctica para la digestión discontinua del mineral. Las operaciones discontinuas del digestor fallidas plantean una elevada carga en los sistemas de tratamiento del efluente y de residuos de la planta.

Ventajas medioambientales logradas

El proceso por lotes o discontinuo de la descomposición de la ilmenita (escoria de titanio) tiene una importancia clave a la hora de conseguir un elevado rendimiento del contenido de titanio en el paso de mineral a sulfato de titanilo (TiO-SO_4) y, posteriormente, a TiO_2 en la solución. Esto determina una alta eficiencia general del proceso, lo que contribuye a reducir el impacto de la producción del TiO_2 en el medio ambiente. El ácido sulfúrico diluido también puede reconcentrarse en el proceso y reciclarse en la sección de digestión reduciendo así el empleo de ácido sulfúrico concentrado (92 – 96% H_2SO_4 , utilizado para la digestión de la ilmenita) o de óleum (104 - 106% H_2SO_4 , utilizado para la digestión de la escoria de titanio).

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Para más información sobre el tratamiento del gas residual desde la digestión véase la Sección 3.3.4.10.1. En la Tabla 3.28 se presentan los datos sobre los residuos al suelo que corresponden al residuo del digestor neutralizado (se constata un intervalo de residuos al suelo de entre 180 – 420 kg/t de TiO₂ con un valor medio de 307 kg/t de TiO₂). De la Tabla 3.50 se desprenden los datos sobre residuos al suelo, relativos al residuo del digestor neutralizado en la planta de Grimsby, durante el periodo comprendido entre 1999 y 2002. A su vez, se informa de que los volúmenes específicos de los residuos del digestor se hallan dentro el intervalo de 340 – 670 kg/t de TiO₂ producida.

Aunque en apariencia no hay diferencias significativas medioambientales entre la digestión discontinua y continua (lo cual se aplica únicamente con la ilmenita como materia prima), se ha probado la digestión continua pero no parece que pueda alcanzar la eficiencia química del proceso discontinuo. Por tanto, el sistema de digestión discontinuo se considera una técnica clave utilizada en el procedimiento del sulfato (véase también la Sección 9.3.2.1).

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Alta eficiencia general del procedimiento del sulfato.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Plantas de dióxido de titanio en Leverkusen (procedimiento del sulfato), Nor-denham, Uerdingen, y Duisburgo, todas ellas ubicadas en Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.4 REDUCCIÓN

Descripción

Cuando el mineral inicial es la ilmenita (o una mezcla de escoria con ilmenita), el licor del digestor se pone en contacto con las virutas de chatarra de hierro o

una solución de Ti^{3+} para transformar los iones férricos (Fe^{3+}) en iones ferrosos (Fe^{2+}) dado que, si no fuera así, el hierro permanecería con el TiO_2 a lo largo de todas las etapas posteriores en el proceso. Esta técnica, aplicada específicamente para impedir la precipitación de los iones Fe^{3+} durante la hidrólisis, implica establecer el nivel de reducción (expresado en Ti^{3+}), de tal forma que un pequeño excedente de este componente se mantenga a través de las etapas de filtración y de lavado. Normalmente, en la sección de reducción se emplea un sistema hecho a medida que permite un contacto eficiente entre el licor y el hierro y una eliminación sencilla de cualquier material no férrico. Los productos de desechos de hierro pueden utilizarse con obvias ventajas medioambientales. Tal y como se mencionó en la Sección 3.3.2.3, únicamente se puede utilizar chatarra de hierro limpia y apropiada. La chatarra debe estar libre de contaminantes.

Ventajas medioambientales logradas

El consumo de chatarra de hierro que posteriormente se separa mediante cristalización y se recupera en forma de sulfato de hierro heptahidratado (caparrosa utilizada para el tratamiento de aguas residuales o el óxido de hierro utilizado como pigmento – véase la Sección 7.5).

Efectos cruzados

El proceso genera pequeñas cantidades de hidrógeno gaseoso que debería ser manipulado adecuadamente para impedir el riesgo de explosión.

Datos operativos

Las emisiones de hidrógeno constatadas están en el intervalo entre 0 – 2 kg por tonelada de TiO_2 producida.

El consumo de chatarra de hierro oscila entre 127 y 250 kg/t de TiO_2 .

A pesar de que las cantidades implicadas limitan el riesgo dentro de los límites de la zona de la planta (el hidrógeno se dispersa instantáneamente en la atmósfera y, por tanto, el riesgo de explosión es extremadamente bajo), el equipo debe diseñarse para funcionar en una atmósfera inflamable y se necesita una ventilación adecuada del edificio.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones basadas en el procedimiento del sulfato que emplean ilmenita, así como a aquellas instalaciones que utilizan una mezcla de escoria con ilmenita y que también emplean una dosificación de chatarra de hierro.

Cabe señalar que una planta mezcla licores de la digestión de escoria con el licor no reducido de la digestión de ilmenita para así no emplear chatarra de hierro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Rendimiento del procedimiento del sulfato cuando la ilmenita es una materia prima.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.5 CLARIFICACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Descripción

Tras la reducción de iones férricos (Fe^{3+}) en iones ferrosos (Fe^{2+}) en la solución del sulfato de titanilo, hay que llevar a cabo dos operaciones: la separación de los materiales en suspensión de la solución mediante flokulación y filtración (clarificación de la solución de sulfato de titanilo) y, posteriormente, la cristalización y separación del sulfato de hierro heptahidratado.

Debe analizarse detenidamente el procedimiento de eliminación de los sólidos ya que, por norma general, las alternativas disponibles van en función del contenido y del tipo de impurezas. En la sección de clarificación, todos los sólidos insolubles se separan de la solución mediante flokulación y filtración. El residuo sólido se neutraliza con cal o caliza y, en la mayor parte de los casos, se envía al vertedero dado que tan solo existe un mercado muy limitado para este residuo como coproducto. La práctica habitual es tener un sistema que permita una separación eficiente de los sólidos floculados, por lo que es necesario optimizar el sistema para materias primas minerales concretas. Cabe señalar que el licor estable es un requisito previo para un funcionamiento eficiente. El empleo de filtros prensa se tiene en consideración para la deshidratación del residuo del digestor.

Después de la separación de todos los sólidos insolubles, la solución contiene entre un 5 y un 6% de FeSO_4 en el caso de procesar escoria de titanio, y entre un 15 y un 20% de FeSO_4 en el caso de procesar ilmenita e ilmenita enriquecida con escoria. En este último caso, el sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), p. ej. caparrosa, se cristaliza por enfriamiento en vacío en la sección de cristalización.

Desde el punto de vista medioambiental, la separación de caparrosa es la forma más eficiente de eliminar hierro dado que hay un mercado consolidado a escala internacional para la caparrosa, en concreto, para la fabricación de productos químicos para el tratamiento del agua (véase la Sección 7.5). Para los licores de ilmenita, existe la posibilidad de diferentes formas de cristalización. Por norma general el objetivo es maximizar la separación de caparrosa. No se han constatado diferencias medioambientales significativas entre el centrifugado discontinuo y el continuo (cristalizadores). Sin embargo, este último puede ser muy complicado de poner en marcha y de optimizar para conseguir la eficiencia máxima de separación.

Ventajas medioambientales logradas

El beneficio medioambiental, más destacado en esta sección, es la separación del hierro del proceso en forma de caparrosa (sulfato de hierro heptahidratado), que puede usarse posteriormente en el tratamiento de agua residual o, después del tostado de sal, convertida en óxido de hierro (Fe_2O_3), en cuyo caso tiene aplicaciones como pigmento de óxido de hierro. La producción de caparrosa es un proceso benigno desde el punto de vista medioambiental ya que cada tonelada que se produce y se utiliza mitiga la necesidad de un tratamiento posterior del principal efluente de la instalación de TiO_2 .

Efectos cruzados

Dado que existe un mercado muy limitado para los sólidos insolubles originados en la sección de clarificación, los sólidos neutralizados normalmente se envían al vertedero. Los residuos al suelo oscilan en el intervalo entre 180 - 420 kg por tonelada de TiO_2 producida. En el caso del tostado de caparrosa a Fe_2O_3 en una unidad en las etapas finales, la emisión de SO_2 gaseoso tiene un efecto negativo adicional. Sin embargo, el gas SO_2 puede utilizarse para producir ácido sulfúrico en el mismo emplazamiento.

Datos operativos

No se han aportado datos. Véase la Sección 7.5 sobre “Caparrosa y productos relacionados”. Los mayores productores de la Europa de los 15 de sulfato ferroso heptahidratado se enumeran en la 7.17. La capacidad de producción combinada en la Europa de los 15 de sulfato ferroso heptahidratado equivale a más de 1,1 millones de toneladas al año.

Aplicabilidad

Se aplica, en concreto, a las instalaciones basadas en el procedimiento del sulfato que utilizan ilmenita.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La separación de caparrosa (mediante cristalización) permite aumentar la concentración de TiO₂ en la solución y, por tanto, lograr una eficiencia más alta de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato. Cuanto más alta sea la eficiencia del proceso, menor será el impacto en el medio ambiente. A su vez, el empleo de caparrosa no sólo reduce directamente el impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente, sino que también permite la fabricación de subproductos valiosos (valor añadido).

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Planta de dióxido de titanio en Prerov, República Checa.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.6 HIDRÓLISIS (PRECIPITACIÓN DEL HIDRATO)

Descripción

Después de la cristalización y la separación del sulfato de hierro heptahidratado, el sulfato de titanilo se hidroliza calentando la solución clarificada con vapor entre 95 y 110°C. Para alcanzar rendimientos de TiO₂ de hasta 93 – 96% y obtener un producto de hidrólisis, que produzca el tamaño óptimo de partícula en la posterior cocción, se añaden núcleos especiales al comienzo de la hidrólisis que aceleran la precipitación del titanio hidratado.

Se utilizan dos sistemas de nucleación. En uno de ellos, los núcleos se crean por hidrólisis controlada del tetracloruro de titanio. En el otro, la simiente se produce haciendo reaccionar el lodo de TiO₂ con NaOH y HCl. El cambio de un sistema a otro causa problemas porque cada sistema tiene unas características únicas con respecto al control de la distribución granulométrica del cristal. La hidrólisis controlada es una de las variables clave a la hora de determinar la calidad del producto final, de aquí que se genera un riesgo importante al introducir los cambios que se han diseñado, por ejemplo, para reducir el consumo energético. La hidrólisis a baja concentración es una de estas opciones y la concentración utilizada normalmente depende de los requisitos de calidad final concretos y de la consistencia de la materia prima mineral.

Ventajas medioambientales logradas

Aparte de la posibilidad de alcanzar rendimientos elevados de TiO₂ de hasta 93 – 96%, que tienen una influencia directa en los resultados generales de la planta,

no se ha informado de ningún impacto directo de esta operación en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se han aportado datos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos detallados.

Impulsores de la implementación

Los elevados rendimientos de TiO₂ en el proceso así como el tamaño y la forma controlada de los cristales de dióxido de titanio (anatasa o rutilo). Únicamente el procedimiento del sulfato puede formar fácilmente ambas formas cristalinas de TiO₂ (cristales de anatasa y rutilo).

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Plantas de dióxido de titanio en Leverkusen (procedimiento del sulfato), Nordenham, Uerdingen, y Duisburgo, todas ellas ubicadas en Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.7 FILTRACIÓN Y LAVADO

Descripción

Después de la hidrólisis, la solución contiene 20 – 28% de H₂SO₄ y diferentes cantidades de sulfatos disueltos dependiendo de la materia prima utilizada. El óxido de titanio hidratado se separa del ácido sulfúrico agotado mediante filtración. Existen tres posibilidades para la utilización del ácido sulfúrico agotado procedente de la hidrólisis (Véase también la Sección 3.3.4.11):

- concentración del ácido agotado a aprox. 70 – 80% de H₂SO₄ y su reutilización para la digestión del mineral de titanio;
- neutralización del ácido agotado con cal, lo que produce yeso;
- utilización del ácido agotado reconcentrado para la producción de fertilizantes.

Después de la separación del ácido agotado, el óxido de titanio hidratado se lava con agua o con un ácido débil. Después del lavado, el óxido de titanio hidratado todavía contiene entre un 5 – 10% de H₂SO₄. Para obtener las calidades de pigmento necesarias, se añaden al hidrato compuestos metálicos alcalinos y otros mineralizadores que normalmente se filtran consecutivamente en un filtro de vacío y en un filtro prensa, después de lo cual la torta con un contenido entre 45 – 50% de TiO₂ se lleva al horno de solera rotatorio en la sección de calcinación.

El ácido sulfúrico diluido y filtrado se recoge en un almacenamiento, desde donde puede reciclarse dentro del proceso o vertirse como aguas residuales (véase la Sección 3.3.4.11). La cantidad máxima de ácido fuerte sin diluir debe separarse de la torta del filtro durante el lavado. Esta sección ofrece numerosas oportunidades para utilizar eficientemente las diferentes calidades de agua durante el ciclo de lavado. El sistema necesita una separación más nítida entre el ácido fuerte y el ácido débil. Los filtros de hoja convencionales, puestos a prueba con éxito, permiten casi un “flujo con efecto tapón” del ácido fuerte durante la primera etapa de lavado lográndose así el objetivo. Se han probado muchos otros sistemas de filtración pero no dan la talla. A menudo, lo que rige la elección de un sistema de filtración es simplemente el tamaño y los requisitos de caudal.

Ventajas medioambientales logradas

Un diseño y un funcionamiento adecuados de la sección de filtración y lavado influyen directamente en la separación del ácido sulfúrico fuerte y débil y, por tanto, en la calidad de la recirculación del ácido en el proceso y la cantidad de aguas residuales generadas y vertidas desde la planta al medio acuoso.

El impacto en el medio ambiente varía dependiendo de la opción aplicada para el empleo del ácido sulfúrico agotado procedente de la hidrólisis. Sin embargo, para todas las opciones, el ácido agotado se emplea en un elevado nivel (producción del TiO₂, producción de yeso para placas de yeso y producción de fertilizantes), lo que permite reducir significativamente la cantidad de ácido sulfúrico vertido al medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Para más información sobre la utilización del ácido sulfúrico agotado, véase la Sección 3.3.4.11.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos (véase la Sección 3.3.4.11).

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de separación (y, a continuación, utilización) del ácido sulfúrico agotado procedente de la hidrólisis.

Ejemplo de plantas

Quince plantas europeas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato utilizan bien ilmenita o escoria de titanio o la mezcla de ambas (véase la Tabla 3.5).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.8 CALCINACIÓN

Descripción

Después de la filtración y el lavado, el hidrato se calcina en un horno de solera rotatorio (calcinador). Para el proceso de secado en la sección de calcinación se necesitan aproximadamente 2/3 del periodo de retención total de 7 a 20 horas. A una temperatura cercana a los 500 °C en el horno de solera rotatorio, el gas de SO₃ (originado del H₂SO₄ que permanece en la torta) se separa y se decompone parcialmente en SO₂ y O₂. El producto alcanza la temperatura máxima de aproximadamente 800 – 1100 °C. Debido a la combustión en el horno de petróleo o de gas natural, las emisiones gaseosas relacionadas con la combustión principal que se originan en la sección de calcinación son SO₂ y NO₂ así como polvo. La temperatura de los gases residuales debe mantenerse por encima de los 300 °C para evitar la condensación del H₂SO₄ en el sistema de salida del gas, antes de su transferencia para el tratamiento, tanto en el lavador de gases residuales como en el sistema de oxidación catalítica, o para el reciclado dentro del horno para ahorro de energía. Siempre que sea técnicamente posible se utiliza el máximo reciclado de gas caliente en el emplazamiento. Se recomiendan sistemas que minimizan el consumo de energía sin que se comprometa la calidad. Estos incluyen filtros prensa en la alimentación (para aumentar el contenido de TiO₂ en la torta) y el reciclado del gas caliente en los hornos (para ahorrar energía). Para más información sobre la unidad de tratamiento de gases residuales, véase la Sección 3.3.4.10.2.

Cabe destacar que la calcinación es una operación característica únicamente del procedimiento del sulfato ya que la sección de calcinación no existe en el procedimiento del cloruro (en la sección de oxidación se llevan a cabo funciones similares).

Ventajas medioambientales logradas

El reciclado del gas caliente utilizado en el emplazamiento para ahorrar energía es el único beneficio medioambiental atribuible a la sección de calcinación. Sin embargo, esta sección está totalmente integrada en la unidad de tratamiento de gases residuales.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Consúltense las Secciones 3.3.3.3.5 y 3.3.3.6.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos sobre economía en la sección de calcinación. Para más información sobre la economía del tratamiento de gases residuales, véase la Sección 3.3.4.10.2.

Impulsores de la implementación

La calidad de los pigmentos de dióxido de titanio (anatasa o rutilo).

Ejemplo de plantas

Quince plantas europeas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato utilizan bien ilmenita o escoria de titanio o la mezcla de ambas (véase la Tabla 3.5).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.9 ACABADO

Descripción

Las operaciones de acabado son, en principio, las mismas tanto en el procedimiento del sulfato como el del cloruro. El clinker de TiO₂ obtenido en la sección de calcinación se enfriá por aire y luego se tritura. El gas residual que contiene partículas finas de polvo de TiO₂ se filtra en filtros de tela para, a continuación, descargarse a la atmósfera. Para hacer un tratamiento de seguimiento (acabado) se añaden aditivos y agua, lo que genera emisiones de sulfatos y sólidos en suspensión al agua.

En la sección de acabado, la técnica operativa consiste en mantener la planta para minimizar los escapes de TiO₂ a la atmósfera y al agua. Es de sobra conocido que, debido a las propiedades intrínsecas del pigmento de TiO₂, esta área puede cubrirse fácilmente con un material blanco brillante. A tal efecto se espera que la instalación esté gestionada de tal forma que evite que esto suceda. Es fundamental controlar los derrames y minimizar las emisiones de polvo. Dado que esta área es clave en cuanto al consumo energético y de agua, se debe mantener una disciplina adecuada y los objetivos de consumo. El molido por vapor es fundamental para garantizar la máxima eficiencia del consumo de pigmento empleado en aplicaciones en las etapas posteriores. Un objetivo necesario es la reducción del polvo y de las emisiones de partículas de TiO₂ en el efluente líquido, pero, dado que todos los equipos son similares a este respecto, lo que es esencial en este caso es la gestión y el régimen de mantenimiento.

El recubrimiento es necesario al objeto de maximizar la eficiencia y la vida útil del pigmento de TiO₂ utilizado en las etapas posteriores. En determinadas circunstancias hay que tener en consideración el empleo de filtros prensa antes del secado. Sin embargo, las plantas modernas han optado en su mayoría por secaderos de pulverización dado que estos aportan una excelente carga texturizada para el micronizado. A los filtros prensa puede seguirles unos secaderos de lecho fluidizado. Conviene precisar que el envasado a granel o semigranel es lo mejor para reducir el uso de materiales de envasado. En principio, esto es lo recomendado aunque sólo los clientes de grandes empresas cuentan con recursos para manipular estos contenedores.

Ventajas medioambientales logradas

Todas las principales operaciones de acabado en las que se manipula material seco están sujetas a la eliminación del polvo. El polvo de TiO₂ se recicla de nuevo en el proceso.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Las emisiones específicas de polvo a la atmósfera están en el rango de 0,002 a 0,390 kg/t de TiO₂. Se ha constatado que las emisiones de polvo en Alemania están en los niveles de 0,002 a 0,12 kg/t de TiO₂. Se observa que las aguas residuales que contienen sólidos en suspensión están en el orden de 0,09 a 41 kg/t de TiO₂. Alemania notifica unos niveles de sulfatos en las aguas residuales entre 80 y 110 kg/t de TiO₂.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato o el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La calidad de varias calidades de pigmentos de TiO₂ de acuerdo con los requisitos de los usuarios finales.

Ejemplos de plantas

Veinte plantas europeas de TiO₂, incluyendo cinco plantas que utilizan el procedimiento del cloruro y quince plantas europeas basadas en el procedimiento del sulfato (véase la Tabla 3.5).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

3.3.4.10 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES GASEOSAS – PROCEDIMIENTO DEL SULFATO

En esta sección se abordan los sistemas de reducción de emisiones gaseosas que se hallan en las dos secciones principales del procedimiento del sulfato, es decir, la sección de digestión (véase la Sección 3.3.4.10.1 a continuación) y la sección de calcinación (véase la Sección 3.3.4.10.2 más abajo). Las emisiones de polvo procedentes de la sección de preparación de materias primas y de la sección de acabado se abordan en las Secciones 3.3.4.2. y 3.3.4.9 respectivamente.

3.3.4.10.1 *Tratamiento de gases residuales de la sección de digestión*

Descripción

Dada la naturaleza específica de estos sistemas, la gestión debe centrarse en mantener la máxima eficiencia. Esto puede resultar problemático dado que el sistema del lavado debe afrontar un intervalo de flujos muy amplio. La industria ha instalado lavadores hechos a medida y diseñados para operar a la velocidad necesaria. Los sistemas modernos se diseñan teniendo en mente el ahorro de energía y de agua. Parece que no existen diferencias significativas entre los sistemas posteriores (dependiendo de la situación local), ya que en algunos emplazamientos el sistema de tratamiento de gases residuales procedentes de la sección de digestión del mineral está interconectado al sistema de la sección de calcinación – véase la Sección 3.3.4.10.2.

En primer lugar, los gases residuales se lavan con agua residual reciclada (este sistema sólo se aplica si la materia prima es únicamente ilmenita). El agua de lavado resultante tiene que tratarse de forma adecuada.

En segundo lugar los gases residuales se templan y, a continuación, se lavan con una solución de sosa cáustica. La solución resultante contiene Na_2SO_4 , NaHSO_3 , Na_2S y se decompone con ácido sulfúrico para producir SO_2 y S que sirven de alimento a la planta de ácido; las pequeñas cantidades resultantes de la solución de Na_2SO_4 se vierten. Este sistema sólo se aplica si existe la posibilidad de utilizar el SO_2 y el S como materia prima para otros procesos en el emplazamiento.

En tercer lugar, los gases residuales se templan y, a continuación, se lavan con solución de sosa cáustica. La solución lavada de sosa cáustica, después de la oxidación del NaHSO_3 , se vierte al sistema de alcantarillado y luego se envía a la planta de tratamiento de agua localizada en el emplazamiento.

Por último, los gases residuales se templan para pasar después a través de un precipitador electrostático (que elimina los aerosoles de SO_3), seguido por la separación de SO_2 vía oxidación con H_2O_2 acuoso para producir ácido sulfúrico que se reutiliza y, finalmente, se elimina el H_2S por absorción en una suspensión acuosa de ZnO que se emplea como materia prima para la producción de pigmentos que contienen Zn en el mismo emplazamiento. Este es un sistema patentado libre de residuos pero sólo es viable si hay un negocio químico basado en el cinc junto a la planta de TiO_2 .

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de emisiones de SO_2 y H_2S del procedimiento del sulfato.

Efectos cruzados

No se han aportado datos. Posible integración en la planta contigua de ácido sulfúrico.

Datos operativos

Las emisiones específicas de SO_2 a la atmósfera están dentro del intervalo de 0,00 (ilmenita) a 1,91 kg/t de TiO_2 (escoria de titanio) [20, CEFIC-TDMA, 2004], la emisión máxima de SO_2 en Alemania que se ha observado está en el nivel de 0,119 kg/t de TiO_2 [42, UBA-Alemania, 2001]. Las emisiones específicas de H_2S a la atmósfera están en el intervalo entre 0,000 a 0,010 kg/t de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

En la Tabla 3.52 más abajo se muestran los resultados y costes del tratamiento de las emisiones gaseosas para la digestión.

Digestión	Escoria	Ilmenita	Digestión	Escoria	Ilmenita		
kg/t			Emplaza- miento	Calais Scarlino Le Havre	Grimsby		
SO ₂	1	0,2			Huelva		
H ₂ S	0,01	0			Pori		
Costes: euros/t					Leverkusen		
Capital +/- 30%	85	75			Nordenham		
Tratamiento	10	5			Fredrikstad		
					Thann Prerov		
Nota: No se dispone de datos para los emplazamientos que utilizan mezclas de escoria e ilmenita.							

Tabla 3.52: Resultados/costes de tratamiento de las emisiones gaseosas – digestión, procedimiento del sulfato. [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

Como en la Tabla 3.52 anterior.

Impulsores de la implementación

Minimización del impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.10.2 Tratamiento del efluente gaseoso desde la sección de calcinación

Descripción

En la actualidad las técnicas siguientes que se emplean para el tratamiento de gas, se consideran técnicas estándar en toda la industria:

- el polvo se elimina por lavado y luego se recicla;
- el SO₃ se elimina mediante precipitadores electrostáticos;

- el componente de SO₂ del gas se oxida catalíticamente a SO₃ y se absorbe para formar ácido sulfúrico, que, a su vez, se recicla.

En este punto se debate la cuestión de impacto económico. El equipo estándar para la oxidación catalítica del SO₂ es modular y, siempre y cuando exista espacio físico, el número de unidades conectadas es, por un lado, una cuestión de economía y de recursos posibles y, por el otro, ha de ser suficiente para lograr la concentración de SO₂ establecida. En este contexto el procedimiento operativo incluye el mantenimiento del catalizador lo menos contaminado posible protegiéndolo de la entrada de polvo. También se adopta un calendario de control y de mantenimiento en el que el catalizador se renueva según se considere necesario. Aquellos emplazamientos que tienen sistemas alternativos para el tratamiento del gas residual están organizados de tal forma que el gas se pueda tratar en todo momento.

Hay otras opciones pero son opciones concretas de circunstancias locales. Por ejemplo, en una planta de azufre puede adoptarse la absorción directa del SO₂, sin embargo, esta posibilidad únicamente es factible cuando existe muy poca distancia entre las plantas de TiO₂ y de ácido sulfúrico. Una empresa utiliza un sistema basado en agua para la separación de SO₂ con el que obtienen resultados similares al sistema catalítico. En Alemania se utiliza un sistema para el tratamiento del gas residual desde los calcinadores, en el que se emplean reactores adsorbedores de carbón activo de lecho fijo con el objetivo de mantener las emisiones por debajo del valor límite alemán de <0,5 g de SO₂/m³ [42, UBA-Alemania, 2001].

Ventajas medioambientales logradas

Menos emisiones de niebla ácida, polvo, SO₂ y NO₂ del procedimiento del sulfato.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

En la Tabla 3.52 se muestran los resultados y los costes del tratamiento de las emisiones gaseosas para la calcinación.

Calcinación	Catalizador estándar	Catalizador alto	Lavado	Calcinación	Catalizador estándar	Catalizador alto	Lavado				
Carga de catalizador*				Emplazamiento	Calais Scarlino Grimsby Huelva Prerov Pori	Duisburgo	Leverkusen Nordenham Fredrikstad				
m ³ /t por hora de TiO ₂ alimentado	30 – 50	70 – 90									
kg/t											
SO ₂	8	2	1								
Niebla ácida	0,8	0,2	0,2								
Polvo	0,4	0,004	0,001	Costes(euros/t)**							
Capital +/- 30%	70	140	170								
Tratamiento	5	10	9								
*Definición de carga de catalizador Volumen del catalizador (V) TiO ₂ alimentado: t/h (T) m ³ /t por hora de TiO ₂ alimentado (V/T)											
** Definición de costes Capital para una unidad nueva (C) Producción anual (P) Capital (C/P)											

Tabla 3.53: Resultados / costes del tratamiento de las emisiones gaseosas – calcinación, procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Los niveles de las emisiones de niebla ácida, polvo, SO₂ y NO₂ de la calcinación son los que se presentan en la Sección 3.3.3.3.5. Las emisiones específicas de polvo a la atmósfera oscilan entre 0,00 y 0,65 kg/t de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Las emisiones específicas de SO₂ a la atmósfera están en el rango de 0,01 hasta 12,10 kg/t de TiO₂ (como consecuencia de los altos niveles de emisión en una planta en 1999), siendo la media 3,5 kg/t de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004], mientras que las emisiones de SO₂ en Alemania están en el nivel de 1 kg/t de TiO₂ [42, UBA-Alemania, 2001]. A su vez, las emisiones de SO₂ en 2002 en la planta de Grimsby se hallan en el nivel de 4,7 kg/t de TiO₂ (véase la Tabla 3.50). Las emisiones específicas de NO₂ a la atmósfera están en el intervalo entre 0,04 y 1,20 kg/t de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

Véase la Tabla 3.53 anterior.

Impulsores de la implementación

Minimización del impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [46, CEFIC-TDMA, 2001], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.11 SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE LOS VERTIDOS ACUOSOS DEL PROCEDIMIENTO DEL SULFATO

Dependiendo de la materia prima utilizada, el procedimiento del sulfato necesita de 2,4 a 3,5 toneladas de H_2SO_4 concentrado por una tonelada de TiO_2 producida. El ácido sulfúrico se vierte desde el proceso en forma de sulfatos, especialmente como sulfato ferroso (véanse las Secciones 3.3.4.5 y 7.5), o como ácido sulfúrico libre en forma de ácido sulfúrico agotado procedente de la hidrólisis. El volumen total del ácido agotado asciende a aproximadamente 6 – 9 toneladas por una tonelada de TiO_2 producida. Por tanto, el tratamiento del ácido residual es una de las cuestiones más importantes con respecto al impacto en el medio ambiente de la producción del TiO_2 por el procedimiento del sulfato [21, El Consejo de la UE, 1992].

Cabe señalar que la carga de sulfato (SO_4) al agua es una variable clave establecida en la Directiva de armonización del TiO_2 [21, El Consejo de la UE, 1992] donde el nivel máximo de emisiones permitido es de 800 kg de sulfato total por tonelada de TiO_2 producida (correspondiendo a los iones SO_4 contenidos en el ácido sulfúrico libre y en los sulfatos metálicos).

Tal y como se mencionaba en la Sección 3.3.4.7, hay tres posibilidades de utilización del ácido sulfúrico residual procedente de la hidrólisis:

- concentración del ácido residual hasta aprox. 70 – 80% de H_2SO_4 y su reempleo para la digestión del mineral de titanio;
- neutralización del ácido residual con cal que genera yeso;
- utilización del ácido residual reconcentrado para la producción de fertilizantes.

Aunque para las opciones 1 y 3 arriba citadas, existen diferentes usos finales del ácido sulfúrico recuperado (producción del TiO_2 frente a producción de fertilizantes), en ambas alternativas el sistema de reducción de los vertidos acuosos se basa en la concentración del ácido sulfúrico residual procedente de la hidrólisis y, por tanto, a continuación únicamente se abordan las dos opciones principales:

- reciclado del ácido
- neutralización del ácido.

Estas opciones también se ilustran en la Figura 3.4, Figura 3.5, y Figura 3.6 respectivamente.

En las Secciones 3.3.4.5 y 7.5 se describe la separación de los sulfatos del ácido sulfúrico residual procedente de la hidrólisis y la descomposición térmica de seguimiento de los sulfatos a Fe_2O_3 y a SO_2 que se utilizan para la producción de H_2SO_4 .

La técnica operativa para el reciclado del ácido implica, en principio, el funcionamiento de la instalación de tal forma que, por lo menos, se trate todo el ácido fuerte producido para lograr los requisitos establecidos. La calidad y la relación del ácido producido deben ser adecuadas para mantener la producción de la instalación de TiO_2 . Si se tuestan las sales del filtro, entonces se aplicarán restricciones similares tanto en los niveles de alimentación como en la producción de SO_2 que ha de alimentarse a la planta de ácido sulfúrico. La calidad de las cenizas producidas tiene que ser satisfactoria para su empleo posterior, ya sea para coproductos o para su eliminación. Del mismo modo, la neutralización se ha de preparar para alcanzar objetivos similares ya que tanto el caudal de la planta como la calidad del coproducto son variables clave.

La cuestión de la calidad de los coproductos tiene, a menudo, un efecto profundo en la operabilidad de la planta ya que, para obtener y mantener esta calidad, es necesario que se optimice el diseño y el funcionamiento de la planta. Con el yeso, especialmente cuando el coproducto se utiliza en la fabricación de placas de yeso, fue necesario desarrollar un amplio trabajo para optimizar las propiedades del yeso (principalmente en forma del cristal) que permitiera la producción eficiente de las placas de yeso. A menudo esto revierte en el funcionamiento de la planta matriz de dióxido de titanio. Es fundamental evitar aquellas situaciones en las que entran en conflicto las limitaciones de las dos plantas.

Por norma general el vertedero no se considera recomendable. Sin embargo, conviene precisar que el yeso de titanio es prácticamente un material de vertedero ideal. En ocasiones, por circunstancias locales, se necesitan canteras, etc. para llenarlas con material “inerte”, como yeso de titanio que no presenta las desventajas de la mayor parte de productos residuales [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Tanto el reciclado como la neutralización son los métodos que se deben tener en consideración en la industria de dióxido de titanio para el tratamiento del efluente líquido, siempre y cuando ambos métodos tengan en cuenta los factores citados en la Tabla 3.54, ya que la elección de uno u otro método depende de dichos factores:

Método de Tratamiento	Reciclado del ácido	Neutralización
Coste de capital	Elevado	Más bajo
Costes de explotación	+15%	+15%
Consumo de energía extra	+13,8 GJ/tonelada de TiO ₂	+2,3 GJ/tonelada de TiO ₂
Oportunidad para desarrollar una estrategia efectiva a nivel local de los coproductos	Útil pero no es esencial	Esencial
Suministro de mineral		Estable y consistente para mantener la calidad del coproducto
Eliminación de residuos	Ayuda que existan servicios locales	Esencial que existan servicios locales
Materiales de neutralización		Suministro local necesario para mantener bajos los costes

Tabla 3.54: Métodos utilizados para el tratamiento del efluente líquido, el procedimiento del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004]

La Tabla 3.54 indica que la elección del tratamiento es una estrategia a largo plazo en la que las condiciones locales (comercial, legal, infraestructura industrial, disponibilidad de materias primas, etc.) influyen de forma considerable.

Habría que añadir que en varios países de la Unión Europea (p. ej. Reino Unido e Italia), las autoridades han aprobado el uso de yeso rojo en la agricultura. En otros países (p. ej. Alemania), no existe esta posibilidad. Por tanto, también se desarrollan diferentes técnicas debido a que se aplican distintas legislaciones nacionales en toda la Europa de los 25 [85, EIPPCB, 2004-2005]. Véase también la Sección 3.3.4.11.2 más abajo.

La elección entre el reciclado del ácido residual y la neutralización del ácido residual y la decisión sobre qué métodos aplicar, dependerá de las condiciones locales, que incluyen la disponibilidad de materias primas secundarias (creta, cal) y de las condiciones de mercado para los coproductos.

En la Tabla 3.55 se muestran los datos sobre los métodos utilizados para el tratamiento del ácido y se presentan los costes y los resultados del tratamiento del efluente fuerte y débil.

	Ácido fuerte + débil			
	Reciclado del ácido + tostado	Reciclado del ácido + neutralización	Neutralización a pH 7****	Neutralización a pH9
Vertidos al agua en kg/tonelada				
Total sulfato expreso como SO ₄	500 [◊]	400	400	300
Fe	8 [◊]	3	3	0,1
Residuos al suelo en kg/tonelada				
Cenizas	0 – 500*			
Sales del filtro neutralizadas		0 – 1300		
Yeso rojo		0 – 1200*	2000 – 6000**	3000 – 7000**
Coste: euros/t				
Reposición de capital				
Coste +/- 30%	1800	1200	700	800
Tratamiento	150	150***	150***	170***
Emplazamiento	Calais Duisburgo Nordenham Leverkusen Uerdingen	Huelva Pori	Grimsby Le Havre	Scarlino Prerov Fredrikstad Thann
*	La cantidad varía según la capacidad local para reutilizar como coproducto			
**	La cantidad de yeso rojo producida varía con la producción de yeso blanco que se vende como coproducto y de la capacidad de utilizar el yeso rojo para recuperación de suelo			
***	Estos costes se ven muy afectados por la cantidad de yeso rojo que va al vertedero y por los costes de transporte desde la producción al área del vertedero			
****	pH final del reactor			
◊	Para alcanzar unos valores de hierro y sulfato más bajos que los que se muestran aquí, se tendría que emplear una gran cantidad de energía para la evaporación del ácido débil y puede que fuera necesaria una unidad de neutralización.			

Tabla 3.55: Costes y resultados para el tratamiento del efluente ácido fuerte y débil, [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Las dos técnicas principales utilizadas en la industria europea del dióxido de titanio, que se presentan a continuación en la Sección 3.3.4.11.1 (reciclado del ácido residual) y en la Sección 3.3.4.11.2 (neutralización del ácido residual), se aplican a las quince instalaciones de TiO₂ en la Europa de los 25 basadas en el procedimiento del sulfato. Sin embargo, no hay información disponible que demuestre el método de tratamiento del ácido agotado aplicado en la instalación de dióxido de titanio de Celje, Eslovenia.

3.3.4.11.1 ***Reciclado del ácido residual***

Descripción

Véase la descripción general en la Sección 3.3.4.11 más arriba.

Un método disponible para el ácido fuerte residual consiste en optimizar la reutilización del ácido residual concentrado en la etapa de la digestión, o bien vender el excedente como coproducto. Un método disponible para el ácido débil consiste en optimizar su reutilización en el proceso o neutralizarlo.

En esta área hay que hacer hincapié en los riesgos que implica la transferencia de técnicas entre diferentes emplazamientos: los pigmentos de TiO₂ están enfocados a obtener una elevada calidad y cada planta se ha construido y desarrollado para cumplir los requisitos de calidad y para competir con la calidad de pigmentos producida en otros emplazamientos con tecnologías diferentes. Las mejoras realizadas en la mayor parte de los aspectos medioambientales influyen en la calidad del pigmento (p. ej. el uso de ácido residual reciclado concentrado implica una entrada más elevada de oligoelementos en la etapa de la digestión y esto tiene que compensarse mejorando las etapas de lavado), lo que exige una mayor inversión de capital.

Por eso, cualquier mejora en el aspecto medioambiental debería llevarse a cabo a medida para cada emplazamiento y siempre en contacto directo con el proveedor de la nueva técnica, ya que la transferencia a otro emplazamiento sin que se adapte a ese nuevo emplazamiento no garantiza el éxito.

Ventajas medioambientales logradas

El volumen total del ácido agotado alcanza aproximadamente 6 – 9 toneladas por una tonelada de TiO₂ producida. Por tanto, la regeneración, la concentración y el reciclado del ácido tienen un impacto positivo directo en el medio ambiente. Cuando el ácido se vuelve a reciclar en la sección de digestión, también se reduce el consumo de ácido sulfúrico nuevo de entrada para la producción de pigmentos de TiO₂. Al mismo tiempo, se evita la operación de neutralización del ácido con cal, lo que – en condiciones desfavorables – puede conducir a la generación de grandes cantidades de yeso rojo residual.

Efectos cruzados

Se necesita una gran cantidad de energía (véase la Tabla 3.54 anterior) para la concentración del ácido sulfúrico agotado (desde aprox. 20% a aprox. 70 – 80%). Cuanta más energía adicional se emplee, mayores emisiones de CO₂, SO₂, NO_x y polvo resultarán de su generación.

Datos operativos

En la Tabla 3.47 se presentan los datos relativos a los vertidos acuosos, que incluyen tanto el reciclado del ácido como la neutralización. Consultense también las Secciones 3.3.4.5 y 3.3.4.7, y véase Tabla 3.54 y la Tabla 3.55 anteriores.

Sin embargo, lo más característico de esta técnica son los datos de los productores alemanes de TiO₂ ya que todos ellos utilizan el método de reciclado del ácido residual. De acuerdo con los datos de Alemania, a continuación se muestran cargas específicas sobre el nivel medio anual para el proceso de agua residual de la sección de filtración y de lavado:

• SO ₄	30 – 300 kg/t	media	122 kg/t
• Fe	0,25 – 5 kg/t	media	2 kg/t
• Cd	0,001 – 3 g/t	media	0,001023 g/t
• Hg	0,00032 – 1 g/t	media	0,000339 g/t
• otros metales	0 – 1 kg/t	media	1 kg/t (valor máximo)
• sólidos en suspensión	1 – 5 kg/t	media	3 kg/t.

En particular, tomando como base los datos actuales de las plantas alemanas, las cargas específicas de algunos metales pesados en el grupo de “otros metales” pueden dividirse tal y como se muestra a continuación: Cr: <50 g/t; Pb: <30 g/t; Cu: <20 g/t; y Ni: <15 g/t de pigmento de TiO₂ producida.

El control oficial de una planta alemana muestra los siguientes datos para 2004 (media anual) sobre las cargas específicas de metales pesados: Cr 36 g/t, Pb 3 g/t, Cu <8 g/t, Ni <2 g/t, Cd <0,7 g/t, Hg <0,07 g/t de pigmento de TiO₂ producida.

Al mismo tiempo, la carga de sulfato en el agua residual del proceso procedente de la sección de acabado es la siguiente:

• SO ₄	80 – 110 kg/t	media	95 kg/t.
-------------------	---------------	-------	----------

Aplicabilidad

Aplicable, en principio, a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato (véanse las explicaciones incluidas en la Sección 3.3.4.11).

El reciclado del ácido residual es, en principio, una opción que se descarta con la opción de neutralización del ácido residual (véase la Sección 3.3.4.11.2).

Economía

Como en la Tabla 3.54 y la Tabla 3-55 anterior.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Plantas de dióxido de titanio en Leverkusen (procedimiento del sulfato), Nordenham, Uerdingen, y Duisburgo, todas ellas ubicadas en Alemania.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, El Consejo de la UE, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.11.2 Neutralización del ácido residual**Descripción**

Véase la descripción general en la Sección 3.3.4.11 anterior.

Un método aplicable al ácido residual fuerte consiste en utilizar cal y/o caliza como agente de neutralización y vender yeso rojo y blanco como coproducto, o llevar al vertedero el yeso rojo. En la industria del cemento y en las actividades de recubrimiento de terreno y paisajismo se emplean rutas alternativas para el yeso rojo con el fin de reducir el volumen del vertedero. Sólo un emplazamiento utiliza amoniaco como agente neutralizante. Los hidróxidos metálicos precipitados se emplean para llevar al vertedero o se venden como coproducto. El sulfato de amonio se vende como coproducto. Un método que se aplica para el ácido débil consiste en optimizar su reutilización en el proceso o neutralizarlo utilizando agentes neutralizantes comunes y disponibles.

Ventajas medioambientales logradas

El volumen total de ácido agotado alcanza aproximadamente 6 – 9 toneladas por una tonelada de TiO₂ producida. Por tanto, la neutralización del ácido tiene un impacto positivo directo en el medio ambiente.

Al mismo tiempo, la neutralización del ácido con cal que provoca la formación de grandes cantidades de yeso sólido, puede llegar a ser una opción beneficiosa para el medio ambiente, si sólo se adopta como una estrategia a largo plazo dirigida a la máxima utilización de yeso en productos finales comercializables, como por ejemplo, placas de yeso blanco y acondicionadores de suelo de yeso rojo. En el caso de la neutralización del ácido agotado con amoniaco, el fertilizante de sulfato de amonio es un producto final comercializable.

Efectos cruzados

Se necesitan cantidades considerables de materiales neutralizantes (creta, cal) para producir yeso blanco y rojo. En concreto, pueden ser necesarias importantes cantidades de yeso rojo para ser llevadas al vertedero cuando su utilización como acondicionador de suelos locales rebasa la demanda local.

Además, es necesaria una cantidad determinada de energía (véase la Tabla 3.54) para la producción y la manipulación del yeso blanco y rojo; sin embargo, es una cantidad menor que la necesaria para la concentración y el reciclado del ácido. En el caso de la neutralización del ácido agotado, con amoniaco para producir

sulfato de amonio, es necesario confirmar la demanda del mercado a largo plazo para este fertilizante de nitrógeno-sulfato.

Otro efecto cruzado es la descarga de CO₂ a la atmósfera pero esto sólo ocurre si se emplea creta para la neutralización.

Datos operativos

Véanse la Tabla 3.54 y la Tabla 3.55. Consúltense también las Secciones 3.3.4.5 y 3.3.4.7.

En la Tabla 3.47 se presentan, en concreto, los datos relativos a los vertidos acuosos que, sin embargo, incluyen tanto el reciclado del ácido como la neutralización. A continuación se muestran las cargas específicas en el agua residual del proceso procedente de la sección de filtración y de lavado:

• SO ₄	30 – 730 kg/t	media 274 kg/t
• Fe	0 – 158 kg/t	media 18 kg/t
• Cd	0,001 – 3,2 g/t	media 0,799 g/t
• Hg	0,000 – 2,2 g/t	media 0,31 g/t
• otros metales	0,001 – 17 kg/t	media 3 kg/t
• sólidos en suspensión	0,09 – 41 kg/t	media 12 kg/t.

Los datos más característicos para esta técnica, que incluyen únicamente la neutralización del ácido, se dan en la Sección 3.3.3.6 (resultados medioambientales – Planta de Grimsby 2002). En concreto, el nivel total de sulfatos en 2002 era de 591 kg/t de TiO₂ producida.

La neutralización del ácido residual está intrínsecamente ligada a la formación de residuos sólidos. Esto tiene que ver particularmente con las cantidades de residuos al suelo en forma de yeso blanco y yeso rojo. Sin embargo, las cantidades que se desechan a tierra son cero si se emplea una estrategia a largo plazo cuidadosamente meditada dirigida a la utilización del yeso blanco como coproducto para la producción de placas de yeso y que, posteriormente, se pone en funcionamiento (véase la Tabla 3.49).

Como se desprende de la Tabla 3.49, el tonelaje de yeso rojo que se desechó al vertedero en 1999 variaba en el intervalo entre 1113 y 6918 kg/t de TiO₂ producida. A su vez, los datos incluidos en la Sección 3.3.3.6 (resultados medioambientales – Planta de Grimsby 2002), indican la posibilidad de hacer grandes progresos en la utilización del yeso rojo. Por tanto, en algunas poblaciones donde hay una fuerte demanda de yeso rojo (acondicionador de suelos combinado con fertilizantes orgánicos, material inerte utilizado para actividades de recubrimiento de terreno y paisajismo de antiguas canteras, vertederos y emplazamientos contaminados y como coproducto utilizado en la industria del cemento), el tonelaje

de yeso rojo que se desecha al vertedero puede reducirse sustancialmente o incluso suprimirse. Véase también la Sección 3.3.4.11 anterior.

Aplicabilidad

Aplicable, en principio, a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato (véanse las explicaciones incluidas en la Sección 3.3.4.11). La neutralización del ácido residual es, en principio, una opción que se excluye mutuamente con el reciclado del ácido residual (véase la Sección 3.3.4.11.2).

Economía

Consúltense los datos incluidos en la Tabla 3.54 y la Tabla 3.55.

Impulsores de la implementación

La protección medioambiental.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido.

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, El Consejo de la UE, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.12 COPRODUCTOS PARA VENTA O REUTILIZACIÓN

Descripción

El sulfato ferroso, sulfato férrico, óxido de hierro y otros productos relacionados con la caparra (Véase la Sección 7.5), así como el yeso blanco, yeso rojo y ácido sulfúrico reconcentrado, son todos coproductos potenciales en la fabricación del dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato. Su producción depende principalmente de los mercados locales.

El objetivo de maximizar la conversión de los residuos potenciales en coproductos para adaptarse a la demanda local, típicamente asociada con la selección y el desarrollo de una nueva población que permita el empleo máximo de estos coproductos, es una estrategia probada a largo plazo que se aplica en toda la industria europea de dióxido de titanio. Cualquiera que sea el sistema de recuperación utilizado, se aplica la siguiente jerarquía:

- elusión de la generación de residuos preservando recursos;
- reducción de la generación de residuos;
- reutilización de residuos (preferiblemente dentro del proceso o, si esto no es posible, posteriormente fuera del proceso);
- eliminación de residuos.

Ventajas medioambientales logradas

Minimización de residuos que, de otra manera, se vierten al medio ambiente (véanse los datos incluidos en la Tabla 3.49 y la Tabla 3.50).

Efectos cruzados

A menudo hay restricciones locales en los mercados y el transporte de coproductos a bajo coste a través de largas distancias puede ser contraproducente.

Datos operativos

No se han aportado datos aparte de los incluidos en las secciones precedentes. Consultense, en concreto, los datos incluidos en la Sección 7.5 sobre “Caparrosa y productos relacionados” y la información importante sobre el yeso blanco incluida en las Secciones 3.3.3.5.2, 3.3.3.6, 3.3.4.11.2 y en la Figura 3.6.

Aplicabilidad

En principio, aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Reducción del impacto en el medio ambiente, entre otros los que resultan de los requisitos de la Directiva de armonización de TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992].

Ejemplo de plantas

La estrategia para fabricar coproductos para la venta o reutilización es, en diferentes niveles, característica de las quince plantas de dióxido de titanio de la Europa de los 25 que se basan en el procedimiento del sulfato (véase la Tabla 3.5).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004].

3.3.4.13 CONSUMO ENERGÉTICO

Descripción

Por lo general se debe tener en cuenta una combinación de diseño, funcionamiento y gestión de planta a la hora de determinar las técnicas para reducir el consumo energético. En concreto, en las nuevas instalaciones debería incluirse también el suministro de su energía por un sistema de alta eficiencia con una combinación de calor y energía (CHP) [86, El Consejo de la UE, 2004].

En términos generales, el reciclado del ácido consume 11,5 GJ/tonelada de TiO₂ más de energía que la neutralización. Sin embargo, este sólo es un componente en la matriz de factores que deben de considerarse cuando se selecciona el modo del tratamiento del efluente.

Una técnica que se ha de tener en cuenta, con respecto a la eficiencia energética, consiste en utilizar filtros prensa para alimentar el horno. Se utilizan gases residuales parcialmente reciclados en la sección de calcinación para ahorrar energía en la industria de TiO₂. Con el fin de hacer uso de la energía de los gases residuales, es esencial la separación del polvo en la que se requiere el empleo de sistemas convenientes tales como precipitadores electrostáticos a altas temperaturas.

El empleo de escoria o de mezclas de escoria e ilmenita evita el empleo de la concentración del licor antes de la precipitación. Por razones de calidad del producto, esto no suele resultar práctico cuando la materia prima es ilmenita pura, ya que las condiciones de hidrólisis son demasiado agresivas para mantener en el precipitado una distribución granulométrica regular del flóculo. En el proceso se utiliza el calor residual de la condensación de vapor.

Tal y como se mencionaba más arriba, el reciclado del ácido aumenta la energía total consumida en el emplazamiento en aproximadamente un 30%.

Ventajas medioambientales logradas

La eficiencia energética en el proceso es también una medida indirecta del impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente. Cuanto menor sea el consumo energético para la producción del TiO₂, menor será el consumo energético en los combustibles primarios, en consecuencia, menores serán las emisiones de CO₂, SO_x, y NO_x a la atmósfera asociadas con la generación de la energía utilizada en el proceso.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

El intervalo de consumo energético en las plantas de TiO₂, que funcionan mediante el procedimiento del sulfato (entendido como el consumo energético global por emplazamiento), varía entre 23,7 y 45,3 GJ/t de TiO₂ producida – véase la Tabla 3.39 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. A su vez, los valores mínimos y máximos de todas las ubicaciones de producción alemanas se hallan en el intervalo entre 32,7 y 40,9 GJ/t de TiO₂ producida [42, UBA-Alemania, 2001].

Cabe destacar, además, que el consumo energético para el reciclado del ácido se halla en el intervalo de 10,2 a 18,0 GJ/t de TiO₂, mientras que para la neutralización del ácido está en el intervalo de 0,2 – 6,5 GJ/t de TiO₂. La diferencia entre las cifras medias de energía consumida es la siguiente: 13,8 – 2,3 = 11,5 GJ/t de TiO₂ producida (véase la Sección 3.3.3.2.1).

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones de TiO₂ que utilizan el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos. Véase el estudio de la evaluación del ciclo de vida en la Sección 3.4.5.

Impulsores de la implementación

Menor impacto en el medio ambiente y disminución de los costes de producción del TiO₂.

Ejemplo de plantas

Planta de dióxido de titanio en Grimsby, Reino Unido (y las otras catorce instalaciones europeas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato).

Documentación de referencia

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, El Consejo de la UE, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.4 Comparativa de los procedimientos del cloruro y del sulfato

3.4.1 Introducción

Desde que el procedimiento del cloruro se convirtió en un método de producción viable para la producción de dióxido de titanio, se han elaborado numerosas comparativas desde el punto de vista medioambiental y desde otros puntos de vista. Desde el principio, ambos procesos - y particularmente el procedimiento del sulfato - han experimentado cambios y mejoras sustanciales. Estos cambios se iniciaron con la promulgación de la Directiva de armonización del dióxido de titanio [21, El Consejo de la UE, 1992]. Lo que es aún más importante es que,

desde entonces, ha continuado el proceso de cambio y de mejora del proceso debido a algunos factores. Los factores más importantes son:

- la disponibilidad de materias primas;
- la introducción de sistemas de gestión medioambiental certificados, tales como ISO 14001 y EMAS, que adoptan el compromiso de mejora continua medioambiental.

Esta sección pretende comparar y contrastar cualitativamente ambos procesos tal y como se desarrollan en la actualidad. Se pueden efectuar comparativas adicionales consultando los datos de los resultados en las Secciones 3.2.3 y 3.3.3 y en los diagramas de flujo del proceso (Figura 3.2 y Figura 3.4 más arriba).

Esta sección no pretende realizar una evaluación completa del ciclo de vida de los dos procesos. No obstante, cuando proceda, se harán referencias a tales estudios (véase la Sección 3.4.5 más abajo).

3.4.2 Comparativa directa de los procedimientos del cloruro y del sulfato

3.4.2.1 IMPORTACIÓN DE MINERAL

Se trata de un área clave que se ha ido cambiando desde que se introdujo el procedimiento del cloruro. Ambos procesos, el del cloruro y el del sulfato, pueden utilizar la misma materia prima natural, la ilmenita (43 – 60 % de TiO₂).

Sin embargo, el empleo de ilmenita en el procedimiento del cloruro exige un *know how* específico para evitar la elevada formación de cloruros metálicos en la sección de separación de sólidos y, lo que es más importante, se producen grandes cantidades de cloruro ferroso difíciles de eliminar. Por otra parte, hay grandes emisiones de cloro que pueden incrementar el coste de fabricación de la producción de pigmento de TiO₂. Actualmente, únicamente algunas plantas en Estados Unidos procesan la ilmenita y se utilizan pozos profundos para eliminar los cloruros residuales.

En Europa, a causa de los problemas mencionados anteriormente, la materia prima original para el procedimiento del cloruro era el rutilo natural (95 – 96 % de TiO₂). Sin embargo, durante los últimos diez años, la escasez de rutilo en todo el mundo ha provocado que, en la actualidad, se utilice con muy poca frecuencia (un solo emplazamiento en Europa). Los sustitutos actuales son:

- el “rutilo sintético” que se obtiene por lixiviación de la ilmenita con HCl diluido. Esta lixiviación se realiza en el emplazamiento de origen.
- la escoria de titanio (85 – 90 % de TiO₂) que se obtiene por extracción del hierro de los minerales de ilmenita en un alto horno, seguido, si se diera el caso, por una lixiviación ácida de impurezas como la magnesia.

De una comparativa preliminar, entre un emplazamiento de cloruro que emplea escoria y un emplazamiento de sulfato que utiliza ilmenita, se podría desprender que el procedimiento del cloruro posiblemente genera menos residuos. Sin embargo, debido a los motivos descritos anteriormente, no existe diferencia en la cantidad de residuo potencial que se genera en cada proceso utilizando el mismo mineral. La diferencia estriba en que para el procedimiento del cloruro no todos los residuos se generan en los emplazamientos de producción del TiO₂ (véase la Sección 3.4.5 más abajo).

En el procedimiento del sulfato la alternativa se traduce en la selección del mineral: la ilmenita frente a los minerales refinados. En este punto, la cuestión del ciclo de vida es que el hierro extraído no es un residuo pero tampoco lo es el co-producto de sulfato de hierro (“caparrosa”) que producen las instalaciones más modernas basadas en la ilmenita y que posteriormente lo venden para el tratamiento de agua, etc. Cabe destacar, además, que la fabricación de escoria consume gran cantidad de energía, mientras que no ocurre lo mismo con la fabricación de caparrosa.

Lo que se puede deducir principalmente es que en esta área no se pueden extraer conclusiones simplistas.

Otros aspectos de la preparación de materia prima son similares para ambos procesos. En un caso, el molido y el secado tienen lugar en el emplazamiento de origen y, en el otro, se realiza antes del empleo de la materia prima.

3.4.2.2 PROCESADO DE LA MATERIA PRIMA – DIGESTIÓN Y CLORACIÓN

El propósito básico de esta parte del proceso es similar. Consiste en liberar el titanio de los fuertes enlaces químicos a los que está sujeto en la materia prima. El procedimiento del sulfato utiliza ácido sulfúrico concentrado entre 100 y 200 °C, que normalmente reacciona durante una serie de horas en un proceso discontinuo para maximizar el rendimiento. El procedimiento del cloruro utiliza cloro que pasa a través de un lecho fluidizado de coque y de materia prima a ~ 1000 °C.

Las principales emisiones gaseosas son CO, COS y CO₂ y, en ocasiones, Cl₂ para el procedimiento del cloruro y SO_x y trazas de H₂S (si la escoria es la materia prima) para el procedimiento del sulfato.

En los procesos modernos, el CO y COS se hacen menos peligrosos en oxidadores térmicos por la conversión a CO₂ y SO₂. El Cl₂ se elimina mediante lavado. De forma análoga, el SO_x y el H₂S se reducen considerablemente mediante un lavado multietapa.

Ambos procesos cuentan con eficiencia química muy elevada y, sobre todo, son exotérmicos. No se generan residuos sólidos en estas etapas de los procesos.

Tanto el cloro como el ácido sulfúrico concentrado son materiales peligrosos. No obstante, se reconoce que el cloro necesita un cuidado especial adicional durante su transporte, almacenamiento y consumo. Esta cuestión está reconocida internacionalmente y el procedimiento del cloruro está sujeto a la Directiva Seveso II [23, El Consejo de la UE, 1996] para sustancias peligrosas (cloro y tetracloruro de titanio). Es necesario que se elabore un “Informe de Seguridad” detallado para cada emplazamiento como requisito previo para que funcione una licencia.

3.4.2.3 PROCESADO DE LA MATERIA PRIMA – SEPARACIÓN DE IMPUREZAS

Esta sección contempla lo siguiente:

- separación de sólidos, condensación y lavado del gas y la purificación del TiCl₄ para el procedimiento del cloruro;
- reducción, clarificación y cristalización, filtración y lavado por hidrólisis para el procedimiento del sulfato.

Cabe destacar además que, debido a la naturaleza radicalmente diferente de ambos procesos, no se puede llevar a cabo una simple comparativa de la separación de impurezas en los procedimientos del cloruro y del sulfato. Sin embargo, se incluyen bajo este encabezamiento ya que el objeto fundamental de las secciones analizadas es la separación de impurezas.

La Tabla 3.56 ilustra, mediante un ejemplo, una comparativa de las secciones de separación de impurezas de los dos procesos.

SULFATO	CLORURO
REDUCCIÓN Esta etapa es única para el procedimiento del sulfato que utiliza ilmenita como materia prima, y su objeto es transformar todo el hierro en la forma ferrosa soluble. Se genera una pequeña cantidad de hidrógeno. Normalmente se utiliza chatarra de hierro tratada y si contiene alguna materia insoluble, debe neutralizarse y eliminarse como residuo.	No hay una etapa equivalente en el procedimiento del cloruro.
CLARIFICACIÓN Y SEPARACIÓN DE SÓLIDOS La mayor parte de las impurezas insolubles se eliminan y se tratan en esta etapa junto con la materia prima sin reaccionar. El producto se neutraliza con cal para eliminar el ácido sulfúrico residual y, a continuación, se lleva como residuo al suelo o, si existe la oportunidad, se utiliza después de un tratamiento posterior para restauración de tierras en proyectos de ingeniería civil. En esta etapa no se producen emisiones atmosféricas significativas. El residuo sólido se genera de las impurezas en las materias primas.	SEPARACIÓN DE SÓLIDOS Al igual que en el procedimiento del sulfato, en esta etapa se eliminan la mayor parte de las impurezas (incluido el hierro) junto con la materia prima sin reaccionar. Si se compara con el procedimiento del sulfato, la principal diferencia radica en que se trata de una desublimación de la etapa de vapor más que de un proceso acuoso. Los sólidos se vuelven a hacer una pasta en agua, se neutralizan con cal y van al vertedero o, en algunos casos, se convierten en productos comercializables. En esta etapa no se originan emisiones atmosféricas significativas.
CRISTALIZACIÓN (SÓLO ILMENITA) Tal y como se ha descrito antes, la mayor parte del hierro se elimina en esta etapa para usarse como coproducto. Esto requiere algo de energía, pero no se producen emisiones significativas a la atmósfera.	CONDENSACIÓN/ LAVADO DE GAS El vapor de tetracloruro se condensa y posteriormente se purifica. El flujo de gas pasa a través de un oxidador térmico para, a continuación, tratarse de una serie de formas para producir diversos coproductos. El calor del oxidador térmico puede recuperarse o utilizarse para mantener la flotabilidad en el flujo del gas de salida para mejorar la dispersión atmosférica.
HIDRÓLISIS La solución purificada del sulfato de titanilo se hidroliza bajo condiciones controladas mediante simiente y hervido para producir óxido de titanio hidratado (“pulpa”). Parte de la energía se utiliza como vapor.	No hay una etapa equivalente en el procedimiento del cloruro
FILTRADO Y LAVADO La pulpa se filtra, se lava y luego se lixivia para eliminar las impurezas residuales. La solución de ácido residual se envía a la planta de tratamiento del efluente.	PURIFICACIÓN DEL $TiCl_4$ La purificación final del tetracloruro se realiza formando complejos con el vanadio con aceite en la columna de destilación. El residuo sólido retorna al flujo principal de residuo sólido y el producto puro se envía al almacenamiento. La energía en forma de vapor se utiliza para la destilación.

Tabla 3.56: Comparativa de las secciones de separación de las impurezas en los dos procesos

3.4.2.4 PRODUCCIÓN DEL PIGMENTO NO REFINADO – CALCINACIÓN Y OXIDACIÓN

La calcinación produce cristales agregados de la dimensión del pigmento a partir de la pulpa hidrolizada y también puede cambiar la constitución dominante del cristal de anatasa a rutilo. La oxidación consiste en la combustión del tetracloruro puro en oxígeno para producir partículas similares de dimensión pigmentaria, sin embargo, sólo puede producirse rutilo.

Ambos procesos consumen gran cantidad de energía y producen un flujo de gas tal y como se detalla a continuación:

- en el procedimiento del sulfato, el SO_x, el polvo y el vapor de agua se producen de la calcinación. En casi todos los emplazamientos del sulfato en Europa, el SO_x se oxida catalíticamente y se convierte en ácido sulfúrico, que, al igual que con el polvo, se recicla de nuevo en el proceso;
- en el procedimiento del cloruro, el cloro se produce de la oxidación. A continuación se vuelve a reciclar directa o indirectamente en la cloración.

La calcinación es un sistema abierto que funciona a presión atmosférica mientras que la oxidación debe funcionar en un sistema totalmente cerrado, que, para sistemas de reciclado directo, trabaja a una presión ambiental superior. Para impedir emisiones significativas de cloro se necesitan sistemas y procedimientos fiables totalmente operativos y de alta integridad.

3.4.2.5 PREPARACIÓN DEL PIGMENTO SIN REFINAR PARA EL ACABADO

A partir de aquí las técnicas utilizadas en los procedimientos del sulfato y del cloruro son similares, si es que no son las mismas.

En el procedimiento del sulfato, el vertido del calcinador se enfriá en un enfriador rotatorio abierto convencional, que permite reutilizar el calor, mientras que en el procedimiento del cloruro el vertido del reactor de oxidación necesita de un enfriador cerrado construido a medida para asegurar que no haya pérdidas de cloro. En el procedimiento del cloruro, el vertido del reactor se separa del cloro por filtros de mangas de alta homogeneidad.

En el procedimiento del sulfato, el vertido del calcinador precisa normalmente un molido en seco y en húmedo para romper grandes aglomerados. Esto no es necesario en el procedimiento del cloruro para el vertido del reactor. Sin embargo, sí que se necesita el desgasificado y la separación del cloro residual. Asimismo, ambos productos se suelen moler en húmedo.

3.4.2.6 ACABADO

Tal y como se describió en la Sección 3.3.2.9 anterior la etapa de acabado es idéntica para ambos procesos.

3.4.2.7 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE

Tal y como se describió antes, el efluente líquido del procedimiento del sulfato se trata de distintas formas para reducir el impacto medioambiental de este efluente.

En el procedimiento del sulfato, las sales de hierro se extraen para fines comerciales (véase la Sección 7.5 sobre “Caparrosa y productos relacionados”), el ácido sulfúrico se reconcentra para su reutilización, las sales del filtro se tuestan para recuperar los valores del azufre y, en la medida de lo posible, las cenizas se emplean comercialmente. De forma alternativa, el efluente se neutraliza en un proceso por etapas que produce, en primer lugar, “yeso blanco” para utilizarlo en la fabricación de placas de paredes o en la industria del cemento, etc. seguido por el “yeso rojo” (una mezcla de hidróxido de hierro y sulfato cálcico) que se emplea en el tratamiento de suelo arcilloso y en la recuperación del suelo.

El efluente líquido en el procedimiento del cloruro necesita un tratamiento similar (aunque a una escala más reducida que el tratamiento del procedimiento del sulfato). Por otra parte, el efluente líquido resultante de la producción inicial del rutilo sintético desde la ilmenita, se trata de forma similar al efluente del procedimiento del sulfato. El yeso rojo es uno de los subproductos.

En el procedimiento del cloruro, la operación de reciclado principal se utiliza para el reciclado del cloro gas. Se necesitan sofisticados sistemas de alta integridad para la contención segura del cloro y del $TiCl_4$, CO y COS. Normalmente estos incluyen la capacidad de licuar, almacenar y evaporar tanto el cloro como el tetracloruro. Dichos sistemas utilizan energía y enfriamiento bajo cero. El monóxido de carbono y el sulfuro de carbonilo son gases tóxicos invisibles que, por razones de seguridad, necesitan medidas especiales.

3.4.2.8 ENERGÍA

El empleo de la evaluación del ciclo de vida (Sección 3.4.5) tiene en cuenta los efectos medioambientales del proceso de preparación utilizado para la producción de materia prima para el procedimiento del cloruro.

La cuestión clave relativa al consumo de energía en la producción del TiO₂ es la emisión de gases invernadero, principalmente dióxido de carbono. Si se incluye el consumo de coque en la cloración utilizado como agente reductor, la contribución a las emisiones de gases invernadero es similar en ambos procesos.

3.4.2.9 AGUA

El procedimiento del sulfato consume significativamente más agua que el procedimiento del cloruro, principalmente porque el lavado es el único medio de eliminar las impurezas residuales de la pulpa de TiO₂ hidrolizada.

3.4.3 Comparativa directa – reducción en una Planta de dióxido de titanio

3.4.3.1 PROCEDIMIENTO DEL SULFATO

El procedimiento del sulfato produce grandes cantidades de material residual incluyendo sulfatos metálicos. La conversión de estos materiales en subproductos útiles y comerciables, permite minimizar los vertidos al medio ambiente. Por tanto, las técnicas disponibles para el procedimiento del sulfato incluyen:

- conversión de sulfato ferroso (caparrosa sin refinar) a la familia de productos ferrosos utilizados en un gran número de aplicaciones, incluyendo el tratamiento del agua (véase la Sección 7.5);
- conversión a yeso blanco del ácido sulfúrico agotado (para tablones de paredes) o a yeso rojo (para la mejora del suelo agrícola);
- reciclado del ácido diluido producido por la separación del SO₂ de los gases residuales del calcinador.

El procedimiento del sulfato también produce ácido débil, SO_x, NO_x y partículas. A este respecto, las técnicas disponibles para el procedimiento del sulfato incluyen:

- reducción de SO_x, NO_x y partículas que provienen del calentamiento por fuel y de la calcinación, así como de la separación de partículas de los gases residuales;
- posterior recuperación del SO₂ generado por el tostado de los sulfatos metálicos para producir ácido sulfúrico mediante el proceso de contacto;
- reciclado de los óxidos metálicos producidos por el tostado para la industria del acero;
- concentración o regeneración del ácido sulfúrico agotado para su reciclado o venta.

3.4.3.2 PROCEDIMIENTO DEL CLORURO

Los gases de cola de la etapa de cloración contienen monóxido de carbono, dióxido de carbono con algo de cloruro de hidrógeno y “escapes” de cloro de la reacción. Para el procedimiento del cloruro existen técnicas convencionales de lavado en dos etapas, primero con agua desmineralizada para eliminar el cloruro de hidrógeno y luego, con solución cáustica para eliminar el cloro. El resto de escapes se lavan normalmente con una solución de sosa cáustica para eliminar el cloro y producir hipoclorito de sodio.

El monóxido de carbono, generado por oxidación del lecho de coque del clorador, necesita la conversión térmica del CO de los gases de cola a CO₂.

También es factible transformar los cloruros metálicos en el material residual a la forma de óxido más inerte, que tendrá un menor impacto medioambiental y puede resultar valioso como coproducto.

3.4.4 Conclusiones

Esta comparativa indica que existen múltiples equivalencias medioambientales entre los procesos modernos del cloruro y del sulfato que actualmente funcionan en Europa. Evidentemente, hay diferencias en ciertos detalles que resultan complicados de comparar directamente. Véase también las MTD Sección 3.5 más abajo.

Estas conclusiones están respaldadas por el estudio de evaluación del ciclo de vida realizado por Tioxide a mediados de los noventa [24, Tioxide Group Ltd, 1995]. En el estudio de evaluación del ciclo de vida [25, D.G. Heath, 1996] se analizaron con detalle trece procesos de producción de dióxido de titanio y diversas opciones de materia prima. Cuatro de ellos (dos del procedimiento del cloruro y dos del sulfato) producían, en términos generales, un impacto medioambiental similar (Véase la Sección 3.4.5 más abajo).

3.4.5 Evaluación del ciclo de vida en la industria de dióxido de titanio

Desde hace ya unos cuantos años, un tema clave en la industria del TiO₂ ha sido la cuestión sobre si verdaderamente es posible comparar, desde el punto de vista medioambiental, los procedimientos del cloruro y del sulfato, especialmente si se tienen en cuenta las materias primas, el consumo global de energía y las emisiones asociadas. Por tanto, se considera razonable incluir en este documento las secciones importantes del estudio de evaluación del ciclo de vida realizado en 1995 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

El objeto del estudio de la evaluación del ciclo de vida (LCA) fue comparar seis opciones de procesos realistas para la producción de dióxido de titanio. En la Tabla 3.60 se enumeran estas opciones.

Tioxide Group Ltd (ahora Huntsman Tioxide) lleva efectuando la evaluación del ciclo de vida desde 1990. El estudio reprodujo toda la cadena de producción: mineral – producto – residuo. En lo que respecta al pigmento de TiO₂ el límite del estudio era la puerta de la fábrica. El estudio de la evaluación del ciclo de vida se centró en comparar las opciones típicas del proceso y se elaboró comparando las emisiones. No obstante, hubo limitaciones ya que no se retrataron los impactos medioambientales reales. El estudio se basó en unos límites de sistema bien definidos y en unidades funcionales así como en datos fiables y disponibles que se habían recabado y con un inventario ligado al mundo real. En el estudio se utilizó un programa comercial que fue revisado por expertos.

En la Figura 3.10 se muestra el enfoque integrado en el estudio de la evaluación del ciclo de vida para la fabricación de TiO₂.

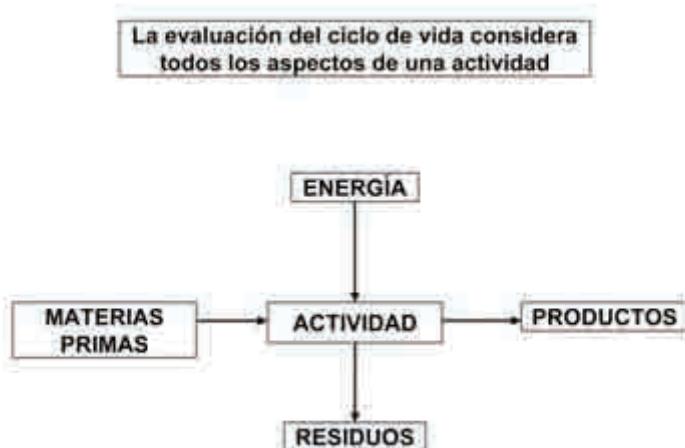


Figura 3.10: Enfoque integrado en el estudio de la evaluación del ciclo de vida para la producción del TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]

El estudio de evaluación del ciclo de vida analizaba todas las entradas y salidas clave en la producción del TiO₂, incluyendo materias primas, productos, servicios generales y residuos abarcando toda la cadena del balance de masa/energía.

Las hipótesis más importantes del estudio del inventario de la evaluación del ciclo de vida se ilustran en la Figura 3.11. A pesar de que las operaciones de extracción y refinamiento de los minerales de titanio estaban fuera del control del Tioxide Group Ltd, en el estudio se incluyeron las emisiones relativas a estas operaciones y al transporte de los minerales a los emplazamientos de producción de pigmento de TiO₂. La etapa de la calcinación del pigmento de TiO₂ se excluyó de las alternativas de la vía del cloruro (ya que no es necesaria en el procedimiento del cloruro). Se asumió que las operaciones de acabado eran las mismas para todas las opciones examinadas ya que son similares en ambos procesos.

ESTUDIO DE INVENTARIO DEL CICLO DE VIDA Fabricación de pigmento de dióxido de titanio



Figura 3.11 : Hipótesis del estudio del inventario de evaluación del ciclo de vida sobre la producción del TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Las alternativas de materia prima mineral que se analizaron en el estudio de evaluación del ciclo de vida se presentan en la Tabla 3.57.

ALTERNATIVAS DE MATERIA PRIMA MINERAL	
<u>Ilmenita y rutilo</u> <ul style="list-style-type: none"> depósitos de playa, extraídos en Australia, India, etc. separación física para concentrar los minerales necesarios 	<u>Escoria y rutilo sintético</u> <ul style="list-style-type: none"> escoria <ul style="list-style-type: none"> - ilmenita maciza canadiense - fundida para eliminar Fe que se comercializa rutilo sintético <ul style="list-style-type: none"> - ilmenita australiana - tostada y lixivuada para eliminar Fe que se neutraliza y se desecha al suelo

Tabla 3.57: Alternativas de materia prima mineral que se analizaron en el estudio de evaluación del ciclo de vida [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Las alternativas analizadas en el proceso por la vía del sulfato que se presentan en la Tabla 3.58 se basaron en situaciones reales dentro del Huntsman Tioxide Group.

	Calais	Huelva	Grimsby	Scarlino	Umbogintwini	Teluk Kalung
Ilmenita		X	X			X
Escoria	X			X	X	
Fabrican ácido en el emplazamiento	X		X			
Compran ácido		X		X	X	X
Reconcentran ácido residual	X	X				
Neutralizan ácido residual			X	X	X	X

Tabla 3.58: Alternativas del procedimiento del sulfato examinadas en el estudio evaluación del ciclo de vida [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Otras hipótesis del estudio evaluación del ciclo de vida se muestran en la Tabla 3.59.

OTRAS HIPÓTESIS	
<u>Ubicación</u> <ul style="list-style-type: none"> planta hipotética en el noreste de Reino Unido se eliminan las variables del transporte cuando se comparan las opciones de proceso. 	<u>Generación de electricidad</u> <ul style="list-style-type: none"> basada en una mezcla en la generación de carbón/petróleo/gas/nuclear en Reino Unido implicaciones para las emisiones de SOX. <u>Planta de acabado</u> <ul style="list-style-type: none"> modelo común para todos los escenarios.

Tabla 3.59: Otras hipótesis del estudio de evaluación del ciclo de vida sobre la producción del TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En el estudio de evaluación del ciclo de vida se analizaron trece alternativas de producción de dióxido de titanio y de diferentes materias primas. No obstante, en este apartado se estudian las seis más típicas que están en la lista de la Tabla 3.60. Las opciones A, B, C, y D están relacionadas con el procedimiento del sulfato, mientras que la E y la F lo están con la del cloruro. En el caso de las plantas del sulfato, se asumió que el ácido sulfúrico se fabricaba localmente, lo que produce una ventaja en vapor (este no es el caso en la actualidad). La opción A representa a las instalaciones del sulfato tal y como se hallaban a mediados de los ochenta. Esta opción se considera como línea base. Las opciones B, D, E y F cumplen en su totalidad los mínimos estándares medioambientales de rendimiento de la Directiva de armonización 92/112/CEE del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992]. La opción C representa en qué punto se sitúan las plantas del sulfato cuando se guían por normas locales más estrictas que ya han sido llevadas a cabo en Italia, España y Malasia.

Clave	Materia prima	Proceso	Tratamiento de residuos
A	Ilmenita	Sulfato	Ninguno
B	Ilmenita	Sulfato	Neutralización estándar de la UE (800 kg de SO ₄ /t de TiO ₂)
C	Ilmenita	Sulfato	Neutralización total (300 de SO ₄ /t de TiO ₂)
D	Escoria	Sulfato	Reconcentración de ácido estándar de la UE (800 de SO ₄ /t de TiO ₂)
E	Escoria	Cloruro	Neutralización estándar de la UE (450 kg de Cl/t de TiO ₂)
F	Rutilo sintético	Cloruro	Neutralización estándar de la UE (228 kg de Cl/t de TiO ₂)

Tabla 3.60: Alternativas medioambientales en el proceso de la materia prima que se abordan en el estudio evaluación del ciclo de vida [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En la Figura 3.12 se ilustra, paso por paso, la demanda bruta de energía primaria para la producción del pigmento de TiO₂ para las seis alternativas analizadas.

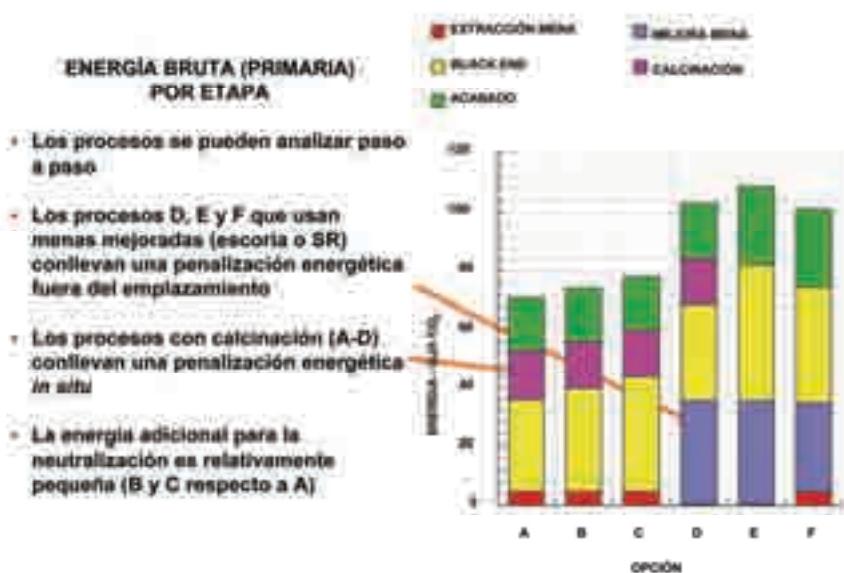


Figura 3.12: Demanda bruta de energía primaria paso por paso para la producción del pigmento de TiO_2 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

La Figura 3.12 muestra que el consumo energético general para el procedimiento del cloruro (opciones E y F) es el más elevado y, aunque las instalaciones de sulfato que utilizan la etapa de calcinación pagan una penalización energética, la penalización por refinar el mineral es incluso mayor.

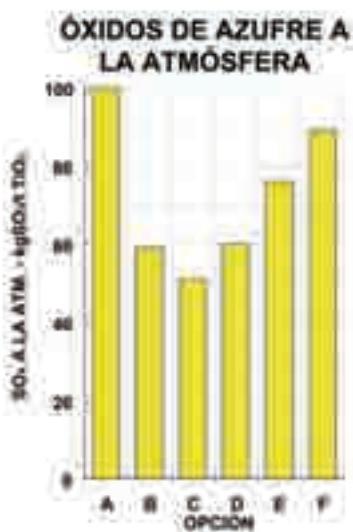
En el pasado era necesaria más energía para el acabado del pigmento, mediante el procedimiento del cloruro (opciones E y F), ya que no había planta de ácido sulfúrico y, por tanto, se necesitaba más energía para la generación de vapor (ahora este no es el caso).

En el cómputo total se incluyen los consumos de energía para la preparación de materias primas. En los casos en los que la preparación incluye la producción de más de un material útil (como es el caso de la escoria), la carga medioambiental se comparte entre los materiales en relación con el valor comercial percibido y las cantidades unitarias producidas. En lo que respecta a las emisiones de CO_2 , tienen un consumo de energía primaria total (con un ligero aumento para las plantas de sulfato actuales en las que la producción de ácido sulfúrico ha cesado).

Cabe destacar, sin embargo, que desde 1995 también se han dado cambios en los patrones de consumo energético en el Reino Unido que están relacionados con:

- un cambio de gas licuado de petróleo y fueloil a gas natural;
- un cambio a instalaciones integradas de cogeneración calentadas con gas.

Tal y como se ilustra en la Figura 3.13 siguiente, las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) analizadas en cinco de las alternativas (desde la B hasta la F), tomando como línea base la opción A (sin tratamiento de SO_x), son inferiores para las alternativas por el procedimiento del sulfato frente a las del cloruro, como consecuencia de la fuerte influencia de la demanda energética global en las emisiones de SO_x . Además, tal y como se observa en el estudio de evaluación del ciclo de vida, el escenario típico de la generación de energía para el Reino Unido (empleo de carbón y petróleo) implica emisiones de SO_x más elevadas en las alternativas del procedimiento del cloruro. De hecho, cuando se excluye la generación de energía, las emisiones de SO_x tanto del procedimiento del cloruro como del sulfato son muy bajas.



- Las vías de sulfato con tratamiento (B, C y D) tienen emisiones de SO_x más bajas que las vías del cloruro (E y F).
- Las emisiones de SO_x dependen fuertemente del SO_x procedente de la generación de electricidad.
- SO_x in situ en la producción de TiO_2 es actualmente < 10 kg/t para plantas de sulfato, < 0,1 kg/t para plantas de cloruro.

Figura 3.13: Emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera analizadas en el estudio de evaluación del ciclo de vida [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En concreto, las emisiones de óxido de azufre han caído desde 1995 en las instalaciones con proceso sulfato como consecuencia de la mejora del lavado de los gases de la calcinación y de la digestión y del cierre de las viejas instalaciones de ácido sulfúrico (en favor de la compra de ácido fundido de alta especificación) y, en general, a causa del cambio de la fuente de energía del fueloil al gas natural.

Tal y como se ilustra en la Figura 3.14, la acidez de los flujos líquidos residuales también cayó sustancialmente. En la opción C hay que destacar la fuerte reducción de ácido vertido al agua (comparable con el procedimiento del cloruro de las opciones E y F) cuando se aplica la neutralización total. El nivel de acidez en la opción D (reconcentración de ácido sulfúrico débil procedente de la hidrólisis) es más alto que el de la opción B debido a la relativa mezcla de ácido y metales en los flujos residuales.

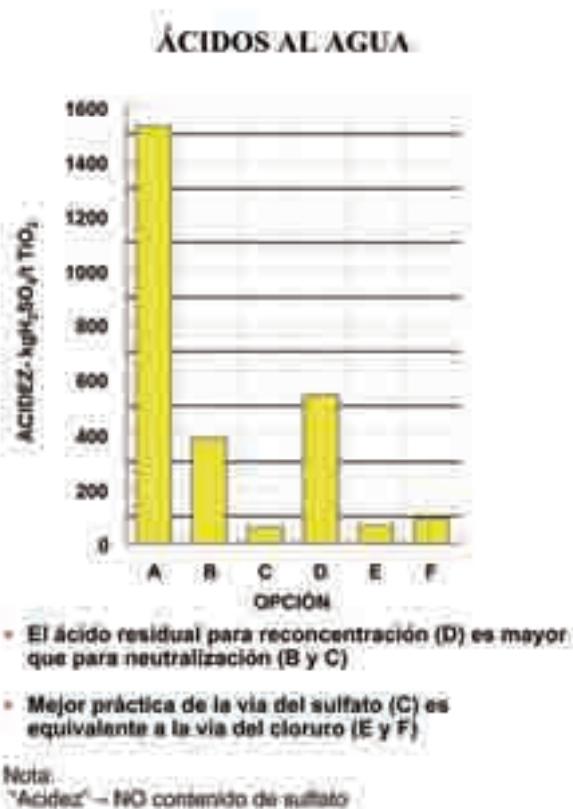


Figura 3.14: Vertidos de ácidos al agua analizados en el estudio evaluación del ciclo de vida [20, CEFIC-TDMA, 2004]

En términos de ácidos vertidos al agua desde las instalaciones de dióxido de titanio, los mayores cambios aplicados desde 1995 incluyen:

- neutralización total de los ácidos de la instalación del cloruro;
- mejora de la neutralización de los residuos de la instalación del sulfato.

En la Figura 3.15 se ilustran las cantidades de residuos sólidos industriales generados en toda la cadena de operaciones aplicables a la producción de pigmentos de dióxido de titanio analizados en el estudio de evaluación del ciclo de vida.

Si se compara con la línea base de la alternativa A (planta no equipada con un servicio de neutralización), la alternativa D (procedimiento del sulfato basado en el procesado de escoria y en la reconcentración de ácido sulfúrico) funciona mejor, seguida de la alternativa E (procedimiento del cloruro basado en el procesado de escoria). Esto es obvio ya que el tratamiento de ácido produce residuos sólidos adicionales (en concreto, yeso inerte). Por tanto, la alternativa C (procedimiento del sulfato, ilmenita, neutralización completa) se caracteriza por la cantidad más elevada de residuos sólidos por tonelada de pigmento de TiO₂ producida.

La estrategia a largo plazo de la utilización del yeso coproducido y de los productos relacionados con la caparrosa (véase la Sección 7.5) es, por tanto, esencial a la hora de reducir la cantidad de residuos sólidos industriales generados en la producción de pigmentos de dióxido de titanio. En la alternativa F, los sólidos se generan, en principio, en el proceso de preparación.

Los cambios en la generación de residuos sólidos desde 1995 se atribuyen, en concreto, a lo siguiente:

- aumento de ventas de yeso blanco (industria emplastado con yeso);
- empleo de yeso rojo como materia prima secundaria (mejora de las condiciones del suelo);
- nivel más elevado de utilización de la caparrosa y aumento de las ventas de productos químicos de hierro, lo que significa que al final hay menos hierro como parte de los residuos sólidos.

El estudio de la evaluación del ciclo de vida ayudó a Huntsman Tioxide a esclarecer las cuestiones medioambientales que preocupan a la industria del dióxido de titanio, y en particular:

- indicó los posibles impactos de las opciones de proceso;
- sugirió que no hay una única “mejor” opción – en concreto, la disponibilidad a largo plazo de un mercado local para coproductos de bajo valor es un factor importante;

- resaltó las continuas mejoras en los resultados logradas como parte de un sistema de gestión global.

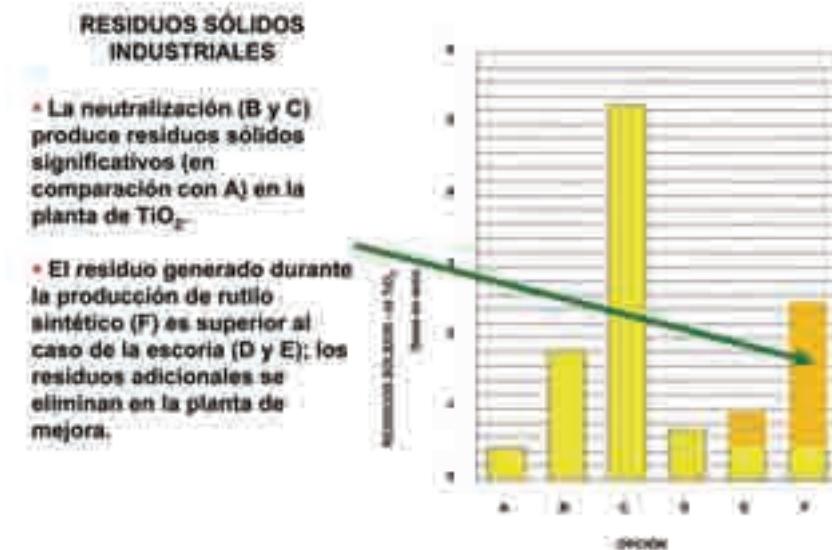


Figura 3.15: Residuos sólidos generados en toda la cadena de operaciones relativas a la industria de TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004]

El estudio de la evaluación del ciclo de vida permitió una evaluación continua de las preocupaciones medioambientales en la industria del dióxido de titanio, incluyendo nuevos procesos, materias primas y productos, así como inversiones en el desarrollo de coproductos a largo plazo.

El estudio de la evaluación del ciclo de vida indicaba un posible impacto medioambiental de la producción del TiO₂, mientras los programas EIA cuantificaban el impacto actual de la industria del dióxido de titanio en el medio ambiente.

3.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de dióxido de titanio

Para entender este capítulo y su contenido emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en particular, la quinta Sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos

los de niveles, de emisión y/o de consumo asociados que se presentan en este capítulo se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones medioambientales clave del sector, incluyendo:
 - requisitos medioambientales y estándares de prestaciones medioambientales mínimos en la Unión Europea derivados de la implantación de la Directiva de armonización del TiO₂ a la que está sujeta la industria de dióxido de titanio;
 - El impacto medioambiental fuera de la Unión Europea debido al refinamiento del mineral de titanio antes de la producción del dióxido de titanio;
 - Las medidas preventivas con respecto a la cantidad de cloro utilizada en el procedimiento del cloruro y las medidas adoptadas utilizando ácido sulfúrico procedente de la hidrólisis agotado en el procedimiento del sulfato;
 - La considerable cantidad de energía utilizada en los dos procesos, especialmente, en el procedimiento del sulfato;
- Revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave;
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en el resto del mundo;
- Revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; tales como costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la aplicación de las técnicas;
- Selección de las “mejores técnicas disponibles (MTD)” y del consumo y/o de los niveles de emisión asociados en este sector en sentido general, todo ello de acuerdo con el apartado 11 del artículo 2 y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del grupo técnico de trabajo relevante ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

Sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, el consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD, que se consideran apropiados para todo el sector; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones de esta industria. Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y be-

neficios inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, no son en ningún caso valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

El consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto “niveles asociados con las MTD” descrito anteriormente y el término “nivel posible” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “posible” empleando una técnica o combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un periodo de tiempo considerable, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Siempre que estén disponibles, los datos relativos a los costes se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá, sobre todo, de la situación específica en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar a fondo dichos factores específicos del emplazamiento en este documento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

Lo que se pretende con las MTD generales de este capítulo es que sirvan de punto de referencia a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar una propuesta para una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de autorización basadas en las MTD o en el establecimiento de reglas generales según el apartado 8 del artículo 9. Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales, su objetivo es el de aportar información para orientar a la industria, a

los Estados miembros y al público en general en referencia al consumo y a los niveles de emisión posibles mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados, para cualquier caso específico, deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Tal y como se discutió al principio de este documento, el dióxido de titanio se produce actualmente utilizando dos procesos distintos: el cloruro y el sulfato. Es probable que las nuevas instalaciones de TiO₂ en la Unión Europea adopten el procedimiento del cloruro, dado que cuenta con una mejor materia prima y una mayor eficiencia energética, así como un diseño más compacto de la instalación que normalmente redundaría en un menor mantenimiento de la instalación.

Si se mantiene a un nivel bajo la cantidad de cloro utilizada y se adoptan medidas para reducir los riesgos medioambientales asociados con la manipulación de cloro y de tetracloruro de titanio acorde con la Directiva SEVESO II, es preferible, desde el punto de vista del impacto medioambiental general, el procedimiento del cloruro en la UE.

Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados del análisis del ciclo de vida, ninguno de estos dos procedimientos se clasifica como MTD y las conclusiones para ambos procedimientos formuladas se presentan de forma paralela en este documento.

Para las plantas de dióxido de titanio en la Europa de los 25, se consideran MTD:

3.5.1 Procedimiento del cloruro

1. Una vez que se ha tomado la decisión fundamental de la materia prima basándose, entre otras cosas, en las consideraciones de evaluación del ciclo de vida, se seleccionan y se utilizan minerales naturales de TiO₂ o materias primas sintéticas de TiO₂ con un contenido de TiO₂ y unos niveles de impurezas (incluyendo magnesio, calcio, sílice y metales pesados) que sean rentables y que produzcan un impacto medioambiental bajo y un consumo eficiente de la energía y de otros recursos no renovables en el emplazamiento de la instalación de TiO₂ – véanse las Secciones 3.2.2.1, 3.2.3.2, y 3.2.3.4.1.

La aplicación de esta MTD está relacionada con los impactos medioambientales en las etapas anteriores del emplazamiento de la instalación de TiO₂ (extracción de mineral y refinamiento) y, por tanto, se debería aplicar un enfoque integrado y una buena práctica industrial cada vez que se selecciona la materia prima de TiO₂ al objeto de alcanzar un nivel eleva-

do de protección general del medio ambiente en su conjunto – véase la Sección 3.4.5.

2. Gestionar el suministro, transporte, recepción y almacenamiento del mineral de TiO₂ para mantener un contenido en humedad inferior al 0,3 % de manera que se reduzca la necesidad de secar el mineral antes del procesado – véase la Sección 3.2.4.1.1.
3. Seleccionar y utilizar coque con un bajo contenido en azufre como medida primaria para garantizar que las emisiones de SO₂, generadas durante el funcionamiento normal de una planta que utiliza un sistema efectivo de lavado de gas residual, estén por debajo de 1,7 kg/t de pigmento de TiO₂ – véanse las Secciones 3.2.3.4.2 , 3.2.3.4.7, 3.2.4.1.3 y 3.2.4.5.
4. Mantener una cantidad baja de cloro conforme con la aplicación de la Directiva SEVESO II – véase la Sección 3.2.4.1.4.
5. Asegurar el funcionamiento constante del clorador o cloradores a una velocidad de fluidización óptima con el fin de mantener una elevada tasa de conversión del contenido de TiO₂ en el mineral, evitar escapes de cloro, arrastres de polvo del mineral y del coque sin reaccionar y acumular sólidos en el reactor o reactores – véase la Sección 3.2.4.2.
6. Diseñar y operar la unidad de cloración de forma que permita un mantenimiento sencillo y rápido para minimizar las paradas no planificadas y evitar emisiones no controladas – véase la Sección 3.2.4.2.

Entre las posibles medidas se incluye el sistema de enfriamiento de la cubierta de agua de la superficie exterior de la carcasa del clorador con el sistema asociado de control de la temperatura del clorador o cloradores, el reactor de cloración en standby a modo de reserva para operar el reactor o reactores de cloración, y el sistema de mantenimiento que permite un rápido intercambio entre el clorador operativo que se detiene y el clorador que está en standby.

7. Asegurar que los cloruros metálicos, originados de las impurezas que contiene el mineral, se traten de forma adecuada para recuperar la solución de cloruro ferroso (FeCl₂) del proceso y de forma consecuente con la disponibilidad del mercado local, con la calidad del producto esperada y con la cantidad disponible – véanse las Secciones 3.2.4.3. y 7.4.
8. Recuperar para su reutilización el ácido clorhídrico, el hipoclorito de sodio y el azufre derivado del proceso de gas residual, teniendo en cuenta la disponibilidad del mercado local y de acuerdo con calidad esperada del

- producto y la economía de la planta – véanse las Secciones 3.2.4.5 y 3.2.4.11.
9. Para una eficiente oxidación del $TiCl_4$ en TiO_2 , utilizar un horno caldeado con tolueno o un horno de arco de plasma, teniendo en consideración la entrada de energía y la fiabilidad del funcionamiento de la planta así como los costes y ventajas de cada técnica de oxidación – véase la Sección 3.2.4.7.
 10. Diseñar y hacer funcionar las unidades de oxidación y cloración, en tandem con el reciclado directo de cloro en circuito cerrado del proceso, para lograr bajas cantidades de $TiCl_4$, un consumo mínimo de cloro y un bajo consumo energético – véase la Sección 3.2.4.9.
 11. Minimizar el arrastre de polvo de TiO_2 desde el sistema de oxidación hasta el circuito cerrado de reciclado de cloro, utilizando filtros de mangas o similares para minimizar el riesgo de funcionamiento erróneo del clorador debido a la acumulación de sólidos – véase la Sección 3.2.4.8.
 12. Minimizar las emisiones de polvo de TiO_2 y el vertido de partículas de TiO_2 en los efluentes líquidos que se originan en las operaciones de acabado – véanse las Secciones 3.2.3.4.8 y 3.2.3.7. Véase también el apartado 1 de la MTD 14 y el apartado 2 de la MTD 15.
 13. Mejorar la eficiencia energética total en el procedimiento del cloruro de manera que se sitúe en el intervalo 17 – 25 GJ/t de pigmento de TiO_2 (para las instalaciones que funcionan a plena capacidad), teniendo en cuenta que la mayor parte del consumo de energía (entre 10 y 15 GJ/t de pigmento de TiO_2) corresponde a la sección de acabado y que la cantidad de energía consumida depende, en gran medida, de las características del producto final. Si el cliente demanda un tamaño más fino de las partículas del pigmento final producido, se ha de prever un aumento en el consumo de energía en el tratamiento húmedo y en el acabado – véanse las Secciones 3.2.3.3.1, 3.2.3.7, 3.2.4.12, 3.3.2.9 y 3.3.3.2.1.
 14. Los niveles de emisión totales a la atmósfera asociados con la aplicación de MTD, son:
 - 1) Material en polvo/partículas 0,1 – 0,2 kg/t de pigmento de TiO_2
 - 2) SO_2 1,3 – 1,7 kg/t de pigmento de TiO_2
 - 3) HCl 0,03 – 0,1 kg/t de pigmento de TiO_2

15. Los niveles de emisión totales al agua asociados con la aplicación de MTD, son:

1) Ácido clorhídrico	10 – 14 kg/t de pigmento de TiO ₂
2) Cloruros	38 – 330 kg/t de pigmento de TiO ₂ *
3) Sólidos en suspensión	0,5 – 2,5 kg/t de pigmento de TiO ₂
4) Compuestos de hierro	0,01 – 0,6 kg/t de pigmento de TiO ₂

(*) Para los cloruros, se debería tener en consideración en el ámbito local la capacidad de absorción del agua receptora y las materias primas empleadas.

Debido a que los datos registrados son insuficientes, no se asociaron técnicas concretas con la reducción de las emisiones de Hg, Cd, V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti y Mn.

3.5.2 Procedimiento del sulfato

1. Una vez que se ha tomado la decisión fundamental de la materia prima basándose, entre otras cosas, en las consideraciones de la evaluación del ciclo de vida y en las capacidades de la instalación, se seleccionan y se utilizan materias primas de TiO₂ con un nivel de impurezas peligrosas lo más bajo posible, a fin de reducir el consumo de materias primas y de energía y disminuir la formación de residuos. Tanto la escoria de titanio como la ilmenita pueden seleccionarse y utilizarse, bien por separado o combinadas, siempre y cuando sean rentables, tengan un bajo impacto en el medio ambiente así como un empleo eficiente de la energía y de otros recursos no renovables en el emplazamiento de la instalación de TiO₂ – véanse las Secciones 3.3.2.1, 3.3.3.1.1 y 3.3.4.1.

La aplicación de esta MTD está relacionada con los impactos medioambientales en las etapas anteriores del emplazamiento de la instalación de TiO₂ (extracción de mineral y refinamiento), por tanto, se debería aplicar un enfoque integrado y una buena práctica industrial cada vez que se selecciona la materia prima de TiO₂, al objeto de alcanzar un nivel elevado de protección general del medio ambiente en su conjunto – véase la Sección 3.4.5.

2. Gestionar el suministro, transporte, recepción y almacenamiento de la materia prima de TiO₂ para mantener un contenido en humedad que impida la necesidad de secar la materia prima antes del molido y el procesamiento – véase la Sección 3.3.4.2.

3. Minimizar las emisiones de polvo originadas por la manipulación, secado y molido del mineral, utilizando filtros de mangas de alta integridad que disponen del tejido de filtro adecuado y de una rutina de mantenimiento para controlar las emisiones de polvo – véanse las Secciones 3.3.3.3.1 y 3.3.4.2. Véase también el apartado 1 de la MTD 18 posterior.
4. Moler el mineral al tamaño óptimo para maximizar la eficiencia de la digestión – véase la Sección 3.3.4.2.
5. Tanto la digestión del mineral discontinua como continua puede utilizarse teniendo presente que la digestión continua se aplica mucho más cuando la ilmenita es la materia prima, y que existe una gran cantidad de conocimientos dentro de la industria sobre cómo optimizar el proceso discontinuo para lograr la máxima eficiencia – véase la Sección 3.3.4.3.
6. Tratar en el digestor los gases residuales para reducir las emisiones de azufre y producir compuestos de azufre que se puedan consumir como subproductos en las etapas finales del emplazamiento de la planta – véanse las Secciones 3.3.3.3.2 y 3.3.4.10.1. Véase también el apartado 2 de la MTD 18.
7. Para reducir los iones férricos en iones ferrosos, en el licor del digestor, se emplea chatarra de hierro de una calidad apropiada para impedir la contaminación de la solución con metales pesados como el cromo o el níquel. La superficie de la chatarra debe estar limpia de polvo, aceite, grasa y otros contaminantes – véanse las Secciones 3.3.2.3 y 3.3.4.4.
8. Para el procesado de materias primas con base de ilmenita, se emplea un sistema discontinuo o continuo para la cristalización y separación de la caparrosa (sulfato de hierro heptahidratado) con el fin de optimizar su separación del proceso para su aplicación en las etapas posteriores – véase la Sección 3.3.4.5.
9. Para la hidrólisis del sulfato de titanilo y la precipitación del hidrato de TiO_2 , se utiliza un sistema que produce núcleos, lográndose así una distribución granulométrica coherente de la descarga del calcinador – véase la Sección 3.3.4.6.
10. Para la filtración del dióxido de titanio hidratado desde el licor madre (“ácido fuerte”) se emplea un sistema que permite la separación más eficiente del ácido fuerte y débil, de tal forma que se separe la cantidad máxima de ácido fuerte sin diluir desde la torta del filtro antes de su lavado – véase la Sección 3.3.4.7.

11. Cuando se utiliza la neutralización del ácido para el empleo del ácido sulfúrico (“fuerte”) agotado procedente de la hidrólisis, hay que minimizar la cantidad de material que se envía para tratamiento de residuos por la optimización de la producción de productos de yeso comercializable – véanse las Secciones 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.2 y 3.3.4.12.
12. En aquellos casos en los que el ácido agotado se reconcentra y se reutiliza en el emplazamiento de la instalación de TiO_2 o fuera del emplazamiento, ya sea para la digestión del mineral de titanio o para la producción de otros coproductos (tales como ácido fosfórico húmedo, fertilizantes, aditivos de cemento), hay que minimizar el consumo energético para la concentración de ácido sulfúrico y el tostado de las sales reduciendo a un nivel mínimo el contenido de los sulfatos metálicos en el ácido concentrado para no permitir su formación en el circuito cerrado del reciclado del ácido – véanse las Secciones 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.1, 3.3.4.12 y 3.3.4.13.
13. Utilizar sistemas de calcinación, que minimicen el consumo de energía sin comprometer la calidad de los pigmentos de TiO_2 , tales como filtros prensa antes de la calcinación y reciclado de los gases de salida calientes en los hornos para ahorrar energía – véanse las Secciones 3.3.4.7 y 3.3.4.8.
14. Para el tratamiento de los gases de salida del calcinador, se emplea el sistema en el que normalmente se eliminan el polvo y el aerosol de SO_3 por medio de precipitadores electrostáticos, mientras que el componente de SO_2 del gas se oxida catalíticamente a SO_3 y se absorbe para formar ácido sulfúrico que se recicla a continuación – véanse las Secciones 3.3.3.3.5, 3.3.4.8 y 3.3.4.10.2. Véase también el apartado 2 de la MTD 18 a continuación.
15. Promover la recuperación y la producción de sulfato ferroso, sulfato férrico, óxido de hierro y otros productos relacionados con la caparrosa así como el ácido sulfúrico reconcentrado y el yeso, todos ellos coproductos potenciales en la producción del TiO_2 por el procedimiento del sulfato – véase la Sección 3.3.4.12.
16. Minimizar la emisión de polvo de TiO_2 y el vertido de partículas de TiO_2 en los efluentes líquidos originados en las operaciones de acabado – véanse las Secciones 3.3.3.3.6, 3.3.3.4 y 3.3.4.9. Véase también el apartado 1 de la MTD 18 y el apartado 2 de la MTD 19.
17. Mejorar la eficiencia energética total en el procedimiento del sulfato (para las instalaciones que trabajan a plena capacidad) que se sitúe en

el intervalo 23 – 41 GJ/t de pigmento de TiO₂ (véanse las Secciones 3.3.3.2.1, 3.3.4.11 y 3.3.4.13) y a partir de ahí:

- 1) 23–29 GJ/t de pigmento de TiO₂ en el método de la neutralización del ácido sulfúrico;
- 2) 33–41 GJ/t de pigmento de TiO₂ en el método de la reconcentración del ácido sulfúrico.

Habida cuenta de las distintas combinaciones de los sistemas empleados en la industria comunitaria del TiO₂, para la neutralización y/o la reconcentración del ácido, los valores extremos indicados en los puntos 1) y 2) sólo deben entenderse como niveles indicativos para el cálculo de la eficiencia energética total de la instalación de TiO₂ en cuestión.

Hay que tener en cuenta también que la sección del acabado consume una gran cantidad de la energía total (entre 10 y 15 GJ/t de pigmento de TiO₂) y que el consumo de energía depende, en gran medida, de las características del producto final. Si el cliente demanda un tamaño más fino de las partículas del pigmento producido, se ha de prever un aumento en el consumo de energía en el acabado del producto.

Un aumento de la cantidad de sulfato eliminada de los efluentes líquidos también comporta un mayor consumo de energía.

18. Los niveles de emisión totales a la atmósfera, asociados con la aplicación de las MTD (para todas las configuraciones posibles de la planta de dióxido de titanio basada en el procedimiento del sulfato), son:

1) Polvo/partículas	0,004 – 0,45 kg/t de pigmento de TiO ₂ <5 – 20 mg/Nm ³
2) SO ₂	1,0 – 6,0 kg/t de pigmento de TiO ₂
3) NO ₂	controlar emisiones de NO _x desde el calcinador*
4) H ₂ S	0,003 – 0,05 kg/t de pigmento de TiO ₂

(*) No existe evidencia del empleo de medidas primarias en esta industria. El control de NO_x puede ayudar a encontrar las bases para futuras acciones.

19. Los niveles de emisión totales al agua asociados con la aplicación de las MTD (para todas las configuraciones posibles de la planta de dióxido de titanio basadas en el procedimiento del sulfato), son:

1) SO ₄ total	100 – 550 kg/t de pigmento
--------------------------	----------------------------

2) Sólidos en suspensión	1,0 – 40 kg/t de pigmento
3) Compuestos de hierro (Fe)	0,3 – 125 kg/t de pigmento
4) Mercurio (Hg)	0,32 mg – 1,5 g/t de pigmento
5) Cadmio (Cd)	1,0 mg – 2,0 g/t de pigmento

Debido a que los datos registrados son insuficientes, no se identificaron MTD de niveles medioambientales alcanzados (NMA) para V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti y Mn.

4. Negro de carbono

4.1. Información general

4.1.1 La industria del negro de carbono

Cerca del 65% del consumo mundial de negro de carbono se utiliza en la fabricación de neumáticos y productos relacionados con los neumáticos para automóviles y otro tipo de vehículos. Aproximadamente el 30% se emplea en la fabricación de productos de caucho como mangueras, cinturones, productos mecánicos y moldeados, calzado y otros usos. El resto se utiliza en plásticos, tintas de imprenta, pintura, papel y aplicaciones diversas [13, EIPPCB, 2000].

Se espera que el crecimiento a largo plazo en el consumo de negro de carbono transcurra de forma paralela a la industria del caucho, es decir, entre un 1 y un 2% al año [13, EIPPCB, 2000], [47, InfoMil, 2002].

Este porcentaje relativamente bajo, si se lo compara con la producción registrada en la industria del automóvil, se debe al hecho de que la vida útil de los neumáticos ha ido mejorando de forma continua. Por tanto, el índice de crecimiento de otros productos que utilizan negro de carbono es más pronunciado [47, InfoMil, 2002]. Las variaciones en esta línea de crecimiento dependerán del coste energético y de factores medioambientales, incluyendo la sustitución parcial de negro de carbono por sílice para producir neumáticos “ecológicos” [13, EIPPCB, 2000].

Hoy en día, la capacidad instalada en todo el mundo asciende aproximadamente a ocho millones de toneladas al año, con una demanda mundial de negro de carbono del orden de 6 millones de toneladas al año. Esta cantidad se produce en más de 150 plantas de negro de carbono situadas en 35 países [47, InfoMil, 2002]. Las regiones más importantes son Norteamérica, Europa Occidental y del Este y Asia, mientras que América del Sur, África y Australia se encuentran al final de la escala.

Como miembro de la familia del carbono, el negro de carbono se diferencia de otros materiales con base de carbono en muchos aspectos, siendo la diferencia más importante la densidad aparente. Esta propiedad ha provocado que las instalaciones de producción del negro de carbono se sitúen lo más cerca posible de donde se consume, ya que, cuando se compara con la materia prima para negro de carbono, los costes del transporte del negro de carbono son considerablemente más altos. En consecuencia, las plantas de negro de carbono se concentran en aquellas partes del mundo donde están localizadas la mayor parte de las industrias que necesitan este material.

En la Tabla 4.1 se muestra la capacidad de producción del negro de carbono (1996) por regiones geográficas.

País o región	Capacidad, kt al año
Norteamérica	1815
Europa occidental	1310
Europa del Este	1545
Asia	2630
América del Sur	480
África, Australia	185
Total	7965

Tabla 4.1: Capacidad de producción del negro de carbono (1996)
[47, InfoMil, 2002]

Dado que el negro de carbono se utiliza, sobre todo, en productos de caucho - principalmente en neumáticos - la mayor parte de las instalaciones de producción del negro de carbono se localizan en países que tienen grandes industrias de producción de neumáticos y de automóviles.

La Tabla 4.2 muestra la capacidad de producción del negro de carbono y el número de plantas en Europa occidental.

País	Capacidad, kt al año	Número de emplazamientos	Ubicación
Alemania	365	3	Dortmund, Hanóver, Hürth-Kalscheuren
Francia	305	3	Berre L"etang, Lillebonne, Ambes
Italia	245	3	Ravenna, Ravenna, S. Martino di Trecate
Reino Unido	210	2	Stanlow/Ellesmere Avonmouth
Países Bajos	155	2	Rozenburg Botlek – Rotterdam
España	120	2	Puerto de Zierbena Santander
Suecia	40	1	Malmö
Bélgica	10	1	Willebroek
Portugal	35	1	Sines
República Checa	75	1	Valasske-Mezirici
Hungría	70	1	Tiszaújvaros
Polonia	45	2	Jaslo, Gliwice
Total UE-25	1675	22	
Rumanía	30	1	Pitesti
Croacia	40	1	Kutina
Total Europa	1745	24	

Tabla 4.2: Producción del negro de carbono: capacidad, número de plantas y ubicación en Europa [47, InfoMil, 2002]

A raíz de la reconversión y concentración de las industrias del automóvil y de los neumáticos, se produjo una consolidación de la industria del negro de carbono. Como resultado, de los cinco productores principales de los EE.UU. que operaban en 1980 en todo el mundo, sólo sobrevivieron dos empresas (las empresas 1 y 3 en la lista señalada en la Tabla 4.3). De este modo, la empresa alemana (número 2 de la Tabla 4.3) se convirtió en el tercer mayor productor. En la Tabla 4.3 se muestran estas tres empresas globales junto con los productores locales que tienen capacidades de producción superiores a 200 kt al año.

Nombre empresa /País*	Número de emplazamientos	Capacidad estimada, kt al año	Cuota de capacidad en %
1. Empresa 1/EE.UU.	26	1725	22
2. Empresa 2/Alemania	15	1163	15
3. Empresa 3/EE.UU.	12	1100	14
4. Empresa 4/ EE.UU.	3	270	4
5. Empresa 5/ EE.UU.	3	245	3
6. Empresa 6/Japón	3	230	3
7. Empresa 7/ EE.UU.	3	200	3
Total “Siete grandes”	65	4933	64
Total “Otros”	88	3060	36
Total mundial	153	~8000	100

* Se incluyen las plantas y sus capacidades si al menos el 50% de la participación está controlado por la empresa.

Tabla 4.3: Principales productores de negro de carbono en el mundo.
[47, InfoMil, 2002]

La Tabla 4.3 muestra que los siete productores principales se reparten el 64% de la capacidad total en el mundo, mientras que los tres primeros productores del mundo se reparten un 51%. Las tres empresas líderes no son sólo los principales productores de distintas calidades de caucho, sino también de pigmentos y de negros especiales en todo el mundo.

4.1.2 Aplicaciones del negro de carbono

Mientras que el negro de carbono se utilizaba exclusivamente como pigmento hasta principios de este siglo, su empleo como carga activa en el caucho supuso el comienzo de una rápida expansión. En la producción de neumáticos para automóviles se observó que las bandas de rodaje cargadas con negro de carbono tenían una resistencia a la abrasión notablemente mayor que aquellas cargadas con óxido de cinc. Este descubrimiento, junto con el aumento del uso de los vehículos de motor, marcó el inicio del empleo del negro de carbono como una carga

muy importante en el caucho. Hoy en día existen hasta 35 calidades diferentes de negro de carbono que se utilizan como carga en el caucho, y cerca de 80 calidades se emplean en pigmentos o en aplicaciones especiales [47, InfoMil, 2002]. La Tabla 4.4 muestra los campos de aplicación del negro de carbono.

Industria del caucho	%	Industria (que no emplea caucho)	%
Total caucho	90	Total sin caucho	10
Neumáticos	72	Tintas de imprenta	30
Productos mecánicos de caucho	28	Plásticos	36
		Recubrimientos/Pinturas	9
Total	100	Papel	4
		Otros	21
		Total	100

Tabla 4.4: Desglose del total de ventas de negro de carbono de acuerdo a los campos de aplicación. [47, InfoMil, 2002]

Aproximadamente el 90% de todas las ventas de negro de carbono se vinculan a la industria del caucho. [47, InfoMil, 2002]. Sin embargo, aunque la mayor parte del negro de carbono se vende a la industria de los neumáticos, el negro de carbono también se utiliza en las industrias del automóvil y del caucho, normalmente, como principal componente en la producción de productos mecánicos de caucho. Por tanto, la producción del negro de carbono depende, en gran medida, del desarrollo de la industria del automóvil.

El 10% restante de las ventas de negro de carbono hay que asociarlo a la industria “que no emplea caucho”. El negro de carbono se utiliza en la industria gráfica (para pigmentos negros en tintas de imprenta) y en la industria del plástico. Estos sectores consumen aproximadamente un tercio del total de ventas de pigmento negro. Otra aplicación importante, especialmente por su elevado precio, que emplea partículas finas de negro de carbono, se halla en la producción de recubrimientos/pinturas negras, lo que supone el 9% de la producción. Le sigue la industria del papel, que representa aproximadamente un 4%. Otras áreas “que no emplean caucho” son, por ejemplo, la fabricación de electrodos y la reducción de óxidos metálicos. Todas estas aplicaciones tienen una cuota cercana al 21% del total de las ventas de negro de carbono “que no emplean caucho”.

En torno a un 90% del negro de carbono producido se utiliza como carga de reforzamiento en la industria del caucho para neumáticos, tubos, cintas transportadoras, cables, perfiles de caucho y otros productos de caucho. Los negros de horno se usan principalmente en el procesado del caucho. Los negros de carbono con un tamaño de partícula fina (negros de refuerzo) se utilizan en la producción de mezclas de caucho con alta resistencia a la abrasión (p. ej. bandas de rodaje de neumáticos). Los negros de carbono con un tamaño de partícula más grande (ne-

gros de semi-refuerzo) se utilizan en mezclas de caucho que requieren baja acumulación de calor y resistencia a la deformación permanente durante el esfuerzo dinámico (p. ej. compuestos para carcasa, equipos de montaje y juntas). Los negros de carbono con un tamaño de partícula extremadamente grande (negros no reforzantes) se introducen en mezclas con alta elasticidad y buenas propiedades de extrusión.

Desde el punto de vista cuantitativo, los negros para pigmentos son mucho menos importantes que los negros para caucho. Se utilizan en la fabricación de tintas de imprenta, plásticos coloreados, fibras, lacas, recubrimientos y papel. Los negros de carbono oxidados se utilizan normalmente en las industrias de tintas de imprenta y de recubrimientos. Mientras que los negros de gas de “color brillante” se utilizan fundamentalmente en lacas y recubrimientos, los negros de horno se aplican cada vez más en plásticos, recubrimientos y tintas de imprenta. Además de sus dos principales aplicaciones como carga de refuerzo y pigmentos, en la industria eléctrica también se utilizan pequeñas cantidades de negros de carbono para crear celdas secas, electrodos y cepillos de carbón. Los negros especiales se emplean en plásticos para dotarles de propiedades antiestáticas o de conducción eléctrica. Otra aplicación es la estabilización de los rayos ultravioletas de poliolefinas.

4.2 Procesos y técnicas aplicados

4.2.1 Introducción

El término “negro de carbono” se utiliza para una serie de productos bien definidos de fabricación industrial que se producen en condiciones extremadamente controladas. Las propiedades físico-químicas de cada calidad de negro de carbono se mantienen dentro de especificaciones restringidas. El negro de carbono es una forma de carbono elemental altamente dispersado con partículas extremadamente pequeñas. Dependiendo de las materias primas y de los procesos de producción, el negro de carbono también contiene hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre químicamente enlazados.

El negro de carbono también se utiliza, desde hace muchos años, como pigmento negro gracias a sus excelentes propiedades de pigmentación, en especial, su estabilidad frente a la luz y su insolubilidad universal. A tal efecto se produjo quemando aceites, grasas y materiales resinosos (véase la Sección 4.2.2). La llama templaba “negros de impacto” en una superficie fría o bien enfriaba “negros de humo” en chimeneas especiales donde se depositaba el negro de carbono. Hoy en día, se utilizan ambos métodos en los distintos procesos de producción del negro de carbono (véase la Sección 4.2.3).

El “proceso de negro de canal”, mediante el cual se obtienen los negros de impacto utilizando gas natural como material prima, se utilizó en los Estados Unidos desde finales del siglo XIX pero ya no se emplea debido a aspectos económicos y medioambientales. Un proceso parecido para la producción de negros de impacto es el “proceso de negro de gas” que aún se utiliza hoy en día (véase la Sección 4.2.3.2).

El aumento en la demanda del negro de carbono dio lugar a nuevos procesos de producción. El proceso más importante hoy en día es el “proceso de negro de horno” (véase la Sección 4.2.3.1). Desarrollado en los Estados Unidos en la década de los treinta y mejorado de forma sustancial en los cincuenta, es un proceso continuo que permite la producción de una variedad de calidades de negro de carbono en condiciones perfectamente controladas. En la actualidad casi todas las calidades de caucho y una parte significativa de negros de carbono con calidad de pigmento se fabrican mediante el proceso de negro de horno. Sin embargo, en la producción de negros de carbono especiales aún se utilizan otros procesos como “negro de gas”, “negro de humo”, “negro térmico” y “negro acetileno”. En las Secciones 4.2.3.2 a 4.2.3.5 se explican estos procesos.

Las siguientes secciones detallan paso a paso la producción del negro de carbono: las materias primas más usadas (Sección 4.2.2); los distintos procesos de producción (Sección 4.2.3) y el proceso de oxidación posterior al tratamiento (Sección 4.2.4), que son comunes en todos los procesos de producción.

4.2.2 Materias primas

Las mezclas de hidrocarburos gaseosos o líquidos, que se pueden evaporar, son las materias primas preferidas en la producción industrial de negro de carbono. Los hidrocarburos alifáticos ofrecen un rendimiento inferior que los hidrocarburos aromáticos, por lo que se emplean principalmente estos últimos. Los compuestos polinucleares sin sustituir con 3 o 4 anillos proporcionan los mejores rendimientos. [47, InfoMil, 2002].

Los materiales ricos en estos compuestos son ciertas fracciones de aceites de alquitrán de hulla y aceites petroquímicos derivados del refinado de petróleo o de la producción de etileno de nafta (aceites aromáticos concentrados y pirolizados). Estos aceites aromáticos, que son una mezcla de una serie de sustancias, son la materia prima más importante hoy en día. El aceite predominante tiene base petroquímica. La proporción aromática de un aceite petroquímico típico consiste en 10 – 15% de monociclos, 50 – 60% de biciclos, 25 – 35% de triciclos y 5 – 10% de tetraciclos aromáticos [47, InfoMil, 2002].

Una característica importante, que determina la calidad de una materia prima, es la relación C/H que se calcula mediante análisis elemental y el índice de correlación “Bureau of Mines Correlation Index” (BMCI), el cual se calcula mediante la densidad y el punto medio de ebullición o por la densidad y la viscosidad.

Tanto la relación C/H como el valor BMCI proporcionan información acerca de la aromaticidad y, por consiguiente, del rendimiento esperado. Otras características son la viscosidad, el punto de licuefacción, la temperatura de solidificación, el contenido de metales alcalinos (debido a la influencia en la estructura del negro de carbono) y el contenido de azufre.

El gas natural, que antes era la materia prima predominante en la producción del negros en canal, ha perdido importancia por motivos económicos. Sin embargo, el gas natural sigue siendo la segunda materia prima más importante en el proceso de negro de horno, aunque en algunos casos también se utilizan otros gases y aceites. El término “materia prima secundaria” se emplea para distinguirlo mejor de la materia prima primaria como principal fuente de carbono para el negro de carbono. En el resto de capítulo, se hará una distinción práctica entre materia prima primaria y materia prima secundaria. El término “combustible” se reservará a los procesos de combustión “sin reactor”. En varias patentes se han propuesto como materia prima secundaria los gases de cola reciclados en combinación con oxígeno o aire rico en oxígeno pero no han conseguido ser importantes desde el punto de vista comercial. Además, el acetileno, debido a su elevado precio, se utiliza únicamente como materia prima para la producción del negros de conductividad altamente especializados (p. ej. los utilizados en baterías de celda seca).

El contenido de azufre en la materia prima utilizada en la producción de negro de carbono es esencial para evaluar el impacto medioambiental de las plantas de negro de carbono en Europa. [47, InfoMil, 2002]. En la Tabla 4.5 se muestran los valores medios permitidos al año de niveles de azufre de la materia prima utilizada en plantas de negro de carbono de Europa y de los EE.UU.

Región	Planta(s)	Contenido en azufre	Uso general	Especial
Norteamérica	1	hasta 4,5%	x	
Norteamérica	2	hasta 4,5%	x	
Norteamérica	3, 5, 7	4,00%	x	
Norteamérica	4, 6, 9	4,00%	x	x
Norteamérica ^(*)	8	4,00%	x	
Norteamérica	10	3,70%	x	
Norteamérica	11	3,60%	x	
Norteamérica	12	3,50%	x	
Norteamérica	13, 14, 15, 16, 17	3,00%	x	
Norteamérica	18	3,00%	x	x
Norteamérica	19	2,50%	x	x
Norteamérica	20	2,50%	x	
Norteamérica	21	1,80%	x	x
Europa	a, b	3,00%	x	
Europa	c	2,80%	x	
Europa	d	2,50%	x	x
Europa	e	2,50%	x	
Europa	f	2,20%	x	x
Europa	g, j	2,00%	x	
Europa	h, i	2,00%	x	x
Europa	k	1,80%	x	
Europa	l, m	1,70%	x	
Europa	n	1,50%	x	
Europa	o	1,50%	x	x
Europa	p	1,00%	x	
Europa	q	1,00%	x	x
Europa	r	0,80%	x	x
Europa	s	0,70%	x	
Europa	t	0,60%	x	

(*) 6% a 75% utilización

Tabla 4.5: Niveles de azufre permitidos en Norteamérica y Europa en plantas de negro de carbono [47, InfoMil, 2002]

4.2.3 Procesos de producción

En la Tabla 4.6 se muestra un resumen de los procesos de producción más importantes. Por lo general, los procesos se dividen en dos grupos: los que emplean combustión parcial o incompleta y los que se basan en el craqueo térmico (pirólisis) [47, InfoMil, 2002]. Esta nomenclatura es, en cierto modo, confusa ya que el negro de carbono generado por el proceso de combustión parcial también se forma me-

diente pirólisis. Los dos tipos de procesos difieren en que en el proceso de combustión parcial el aire se utiliza para quemar parte de la materia prima produciendo así la energía necesaria para llevar a cabo la pirólisis, mientras que en el proceso de craqueo térmico el calor se genera externamente y se introduce en el proceso.

Proceso químico	Proceso de fabricación	Porcentaje de producción global	Materia Prima
Combustión parcial	Proceso de negro de horno	>95%	Aceites petroquímicos, aceites de alquitrán de hulla y gas natural
	Proceso de negro de gas		Aceites de alquitrán de hulla
	Proceso de negro de canal		Gas natural
	Proceso de negro de humo		Aceites petroquímicos/ alquitrán de hulla
Craqueo térmico	Proceso de negro térmico	<5%	Gas natural, aceite
	Proceso de negro de acetileno		Acetileno

Tabla 4.6: Proceso de fabricación y materia prima utilizada para la producción del negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]

El proceso de producción más importante hoy en día es el proceso de negro de horno. Este proceso representa más del 95% de la producción total en el mundo. [47, InfoMil, 2002]. Las ventajas del proceso de negro de horno son su gran flexibilidad, que permite la fabricación de varias calidades de negro de carbono, y su rentabilidad en comparación con otros procesos. La siguiente comparativa lo confirma: para calidades similares de negro de carbono, la tasa de producción de una llama es aproximadamente de 0,002 kg/h para negro de canal, aproximadamente 0,2 kg/h para negro de gas y aproximadamente 2000 kg/h para un reactor moderno de negro de horno. Algunos reactores de negro de horno tienen índices de producción en torno a los 5000 kg/h.

Sin embargo, a pesar de las muchas ventajas del proceso de negro de horno, aún se utilizan los procesos de producción enumerados en la Tabla 4.6 (excepto en el caso del proceso de negro de canal que ya no se emplea) para producir negros de carbono especiales que no pueden obtenerse mediante el proceso de negro de horno.

4.2.3.1 PROCESO DE NEGRO DE HORNO

En las últimas décadas, la rápida expansión de la industria del automóvil ha provocado la necesidad de un número cada vez mayor de neumáticos con diferentes características. Esto ha obligado a desarrollar nuevas calidades de caucho así como nuevos negros de carbono cada vez más solicitados en los procesos de apli-

cación, y al desarrollo de un nuevo y mejor proceso de fabricación, el proceso de negro de horno. A diferencia del viejo proceso de negro de canal, este proceso permite la producción de prácticamente todas las calidades de negro de carbono demandadas por la industria del caucho.

El proceso de negro de horno se desarrolló en Estados Unidos en la década de los veinte y desde entonces se ha perfeccionado de forma considerable. A finales de los años treinta se desarrolló como un proceso verdaderamente continuo que se llevaba a cabo en reactores cerrados de tal modo que era posible un control exhaustivo de todas las entradas.

El centro de una planta de negro de horno es el horno en el cual se forma el negro de carbono. La materia prima primaria se inyecta, normalmente pulverizada, en una zona de alta temperatura con elevada densidad energética, lo que se consigue mediante la combustión de una materia prima secundaria (gas natural o aceite) con aire.

El oxígeno, que está en exceso con respecto a la materia prima secundaria, no es suficiente para completar la combustión de la materia prima primaria, por lo que la mayor parte de ésta se piroliza para formar negro de carbono a 1200 – 1900 °C.

La mezcla de reacción se templa con agua y posteriormente se enfriá en intercambiadores de calor. El negro de carbono se recoge de los gases de cola mediante un sistema de filtrado.

La Figura 4.1 muestra un esquema de una planta de producción del negro de horno.

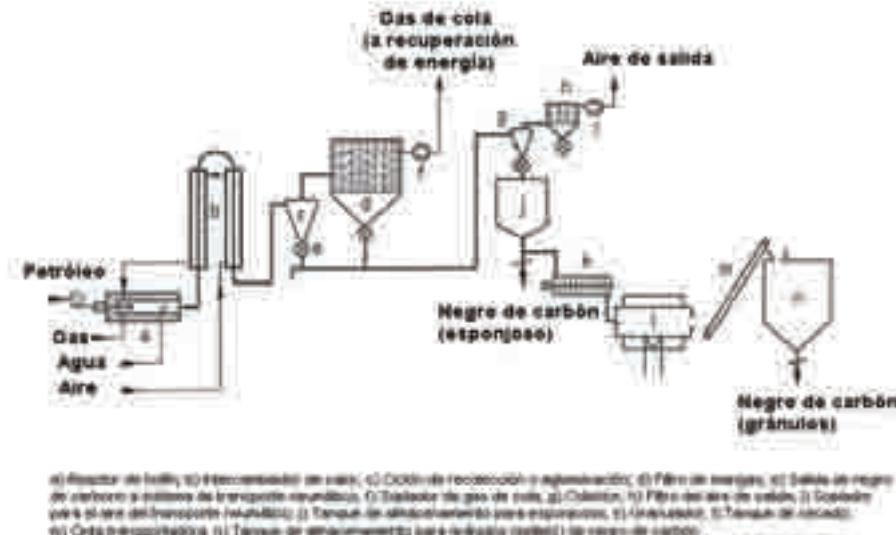


Figura 4.1: Proceso del negro de horno [47, InfoMil, 2002]

La materia prima primaria, preferentemente aceites aromáticos pesados petroquímicos o carboquímicos, de la cual una parte empieza a cristalizar en torno a la temperatura ambiente, se almacena en tanques abiertos al aire, ventilados y calentados con bombas de circulación para mantener una mezcla homogénea. La materia prima primaria se bombea al reactor mediante tuberías calientes y/o aisladas hasta un intercambiador de calor, donde se calienta a 150 - 250 °C para obtener una viscosidad apropiada para la atomización. Se utilizan varios tipos de sistemas de pulverización para introducir la materia prima primaria en la zona de reacción.

Dado que la estructura del negro de carbono puede verse influida por la presencia de iones metálicos alcalinos en la zona de reacción, se añaden al aceite sales de metales alcalinos, preferiblemente, soluciones acuosas de sales de potasio (p. ej. carbonato, hidróxido o cloruro de potasio) en la zona de inyección de aceite. Como alternativa, los aditivos pueden ser pulverizados por separado en la cámara de combustión. En casos especiales, se introducen de forma similar otros aditivos, como por ejemplo compuestos metálicos alcalino-térreos que incrementan la superficie específica.

La materia prima facilita la energía para romper los enlaces C-H. Esta materia prima también proporciona la temperatura de reacción necesaria para cada calidad específica. El gas natural, los aceites petroquímicos y otros gases, p. ej. gas de horno de coque o gas evaporado de petróleo líquido, se pueden utilizar como materia prima secundaria. Dependiendo del tipo de materia prima secundaria, se utilizan quemadores especiales para obtener una combustión rápida y completa. El aire necesario se precalienta en intercambiadores de calor mediante el negro de carbono caliente que contiene gases que abandonan el reactor. Esto ahorra energía y mejora el rendimiento del negro de carbono. Las temperaturas del aire precalentado son habitualmente de 500 a 700 °C.

Las plantas de negro de carbono, de tecnología punta, instalan varias líneas (o unidades) desde el reactor único de alta eficiencia hasta el silo para el producto final, con caudales de hasta 20.000 toneladas al año por línea o más. Los diseños actuales optimizan la calidad, el rendimiento y la operación de cada planta.

Los reactores de las plantas modernas de negro de horno varían considerablemente en su geometría interna, sus características de flujo así como en la manera de introducir el combustible y la materia prima. Sin embargo, todos ellos tienen en común los mismos pasos básicos del proceso: los gases de combustión calientes se producen en una cámara de combustión, se inyecta la materia prima y rápidamente se mezcla con los gases de combustión, se evapora el aceite, se piroliza en la zona de reacción y se enfriá rápidamente la mezcla de reacción en la zona de templado a temperaturas de 500 a 800 °C.

Todos los reactores tienen una cubierta protectora metálica hermética a los gases. La zona de reacción se trata con un revestimiento interno de cerámica, generalmente compuesto a base de alúmina, que es estable a temperaturas de aproximadamente 1800 °C. El volumen de reacción efectivo del reactor se puede ajustar a varias posiciones de templado. Esto permite la variación del periodo medio de residencia del negro de carbono a la temperatura de reacción alta. Los periodos de residencia típicos para los negros de refuerzo oscilan entre 10 y 100 ms.

La mayoría de los reactores de negro de horno se colocan horizontalmente. Algunos reactores verticales se utilizan específicamente para la fabricación de ciertos negros de semi-refuerzo.

Las propiedades de los negros de carbono dependen de la relación entre la materia prima primaria, la materia prima secundaria y el aire, una relación que debe ser controlada cuidadosamente. El tamaño de partícula del negro de carbono generalmente disminuye con un aumento en exceso del aire con respecto a la cantidad necesaria para la completa combustión de la materia prima secundaria. Dado que el excedente de aire reacciona con la materia prima primaria, una gran cantidad de aire lleva a índices de combustión del aceite más elevados dando lugar a incrementos de temperatura en la zona de reacción. En consecuencia aumentan la velocidad de nucleación y el número de partículas generadas, pero la masa de cada partícula y el rendimiento total disminuyen.

Los rendimientos, que dependen del tipo de negro de carbono y del tipo de materia prima primaria, varían entre el 40 y 65% para algunos tipos de negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]. Los negros para pigmentos con un área superficial alta y tamaños de partícula bastante más pequeños que los negros para caucho presentan rendimientos inferiores (10 - 30%). Otros parámetros que influyen en la calidad del negro de carbono son la forma en que el aceite se inyecta, se atomiza y se mezcla con los gases de combustión, el tipo y la cantidad de aditivos, la temperatura de precalentamiento del aire y la posición de templado.

Siempre y cuando el negro de carbono esté en contacto con los gases de alrededor a altas temperaturas de reacción, se producen diversas reacciones en la superficie del carbono (p. ej. reacción Boudouard, reacción agua-gas). Por tanto, la naturaleza química de la superficie del negro de carbono se modifica con el incremento del tiempo de residencia. Cuando se templa a temperaturas por debajo de 900 °C, estas reacciones terminan y la actividad superficial se congela. Si se varían las condiciones de secado y de peletización (véase más abajo), se pueden también modificar las propiedades superficiales del negro de carbono.

La masa total que pasa a través de un reactor puede variar entre 2 y 25 t/h. Aunque se trabaja a elevadas velocidades de flujo (hasta 800m/s) y con altas

temperaturas (hasta 1800 °C), los modernos revestimientos refractarios de alto rendimiento pueden tener una vida útil de 2 años o más. Las cubiertas metálicas protectoras del reactor duran mucho más tiempo. Debido a la atmósfera reducida y a las altas temperaturas en el reactor, los gases de cola contienen entre 30 – 50% del volumen de vapor de agua, 30 – 50% del volumen de nitrógeno y 1 - 5% del volumen de dióxido de carbono. También contienen cierta cantidad de gases combustibles como monóxido de carbono e hidrógeno.

Además, en estos gases se encuentran trazas de compuestos de azufre (H_2S , CS_2 y COS) y compuestos de nitrógeno (HCN , NO_x , NH_3). La cantidad de estos compuestos depende de la composición de la materia prima y de las condiciones de procesado. Los combustibles gaseosos normalmente contienen entre 6 – 12% de volumen de monóxido de carbono, 6,5 – 14% de volumen de hidrógeno, pequeñas cantidades de metano y otros hidrocarburos. El valor más bajo de calentamiento oscila entre 1,7 y 3,8 MJ/m³. El gas se quema normalmente por razones medioambientales y una parte de esta energía se utiliza por ej. para calentar los tambores del secador y para producir vapor y/o electricidad. En muchas plantas, el resto de los gases de cola se quema utilizando una antorcha.

En las Tablas 4.17 y 4.18 se muestra una visión general de la principal aplicación de los gases de cola en diferentes plantas de negro de carbono de Europa y Norteamérica.

La mezcla de gas y negro de carbono, que abandona el reactor, se enfriá a 250 – 350 °C en intercambiadores de calor por aire de combustión a contracorriente y después se dirige al sistema colector. Antiguamente se utilizaba una combinación de electrofloculadores y ciclones o ciclones y filtros. En la actualidad, se prefieren unidades más sencillas. Por lo general, el sistema colector está formado por un solo filtro de mangas de alto rendimiento con varias cámaras, las cuales se purgan periódicamente mediante gas filtrado a contracorriente o por chorros de propulsión. En ocasiones se instala un ciclón puesto en aglomeración entre el intercambiador de calor y el filtro.

Dependiendo de la capacidad de la unidad de producción, el filtro puede contener varios cientos de mangas con un área de filtro total de varios miles de metros cuadrados. Normalmente, las cargas de los filtros son del orden de 0,2 – 0,4 m³.m⁻².min⁻¹

Dado que el gas filtrado contiene aproximadamente 30 – 50% del volumen de vapor de agua, la mayoría de filtros funcionan a temperaturas por encima de 200 °C para evitar la condensación. El contenido de negro de carbono residual en los gases de cola filtrados es inferior a 100 mg/m³ en los países occidentales. El negro de carbono fino que sale del filtro se transporta, de forma neumática, hasta un primer tanque de almacenamiento. Las pequeñas cantidades de impurezas

sólidas (“areniscas” p. ej. hierro, óxido o partículas de coque) se eliminan mediante imanes y clasificadores o se muelen hasta obtener una consistencia apropiada.

El negro de carbono fino tiene una densidad aparente extremadamente baja (20 – 60 g/l). Debe compactarse para facilitar la manipulación y el procesado posterior por parte del cliente. El sistema de compactación mediante “desgasificado” – un proceso por el cual el negro de carbono pasa por tambores porosos de evacuación – es la forma más delicada de compactar y permite que el negro de carbono conserve su estado polvoriento. Esta forma de compactación se utiliza para ciertos pigmentos negros, los cuales deben mantener una fácil dispersabilidad. Otros pigmentos negros y negros para caucho son compactados mediante peletización. Se utilizan dos procesos: peletización en seco y peletización húmeda.

La peletización en seco es un método simple que supone un ahorro energético pero no funciona con todos los tipos de negro de carbono. Se utiliza principalmente para pigmentos negros. La peletización en seco se lleva a cabo en tambores rotatorios donde el negro de carbono en polvo gira para formar pequeñas esferas.

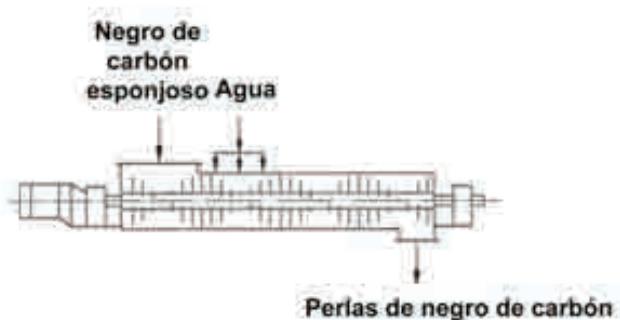


Figura 4.2: Máquina de peletización utilizada en el proceso de peletización húmeda. [47, InfoMil, 2002]

El proceso de peletización en húmedo se emplea en la mayoría de los negros para caucho. El negro de carbono, el agua y pequeñas cantidades de aditivos (p. ej. melazas, ligninosulfonatos) se mezclan en peletizadoras especiales. Estas últimas consisten normalmente en un cilindro horizontal de aproximadamente 3 m de largo y 0,7 – 1 m de diámetro, en cuyo eje gira un pasador a 300 – 750 rpm. En la Figura 4.2 se muestra la máquina de peletización utilizada en el proceso húmedo.

Durante el proceso de peletización húmeda, el agua que contiene agentes de peletización disueltos en ella, se inyecta vía boquillas de pulverización. La densidad del material peletizado es aproximadamente 10 veces más que la del negro de carbono original. El tipo y cantidad de agente de peletización puede influir en la resistencia a la rotura de la granza y en algunas propiedades de aplicación del caucho. El tamaño de las granzas es de aproximadamente 1 – 2 mm. El negro de carbono que sale de la máquina de peletización contiene aproximadamente un 50% de peso de agua y se seca en tambores de secado mediante diferentes métodos.

El método más común consiste en el calentamiento indirecto por combustión de gases de cola. Las temperaturas de secado, generalmente entre 150 y 250 °C, permiten además la modificación de las propiedades del negro de carbono. El negro de carbono seco se transporta en cintas transportadoras y elevadores hasta el tanque de almacenamiento o la unidad de empaquetado. Las densidades a granel de los negros de carbono peletizados por el método húmedo oscilan entre 250 y 550 g/l

La Figura 4.3 muestra un diagrama de flujo del proceso completo de negro de horno.

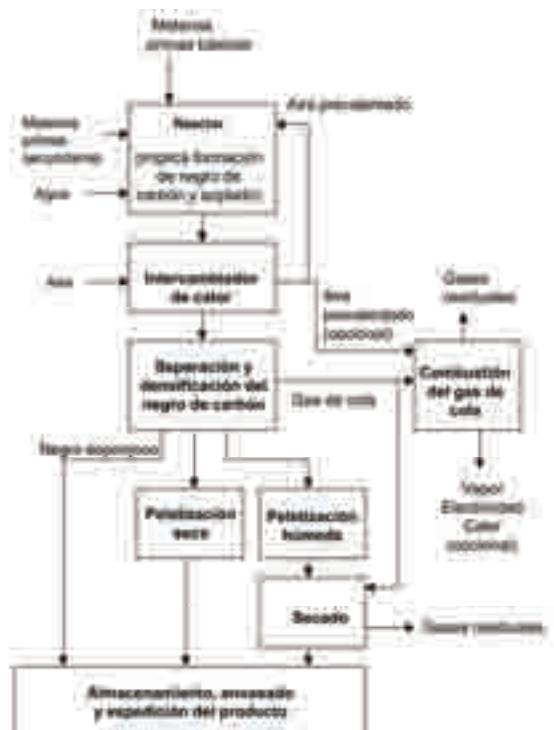


Figura 4.3: Ejemplo de posible configuración del proceso de negro de horno.
[47, InfoMil, 2002]

4.2.3.2 PROCESO DE NEGRO DE GAS Y NEGRO DE CANAL

El proceso de negro de canal, utilizado en los Estados Unidos desde finales de siglo XIX, era el proceso más antiguo para producir pequeñas partículas de negro de carbono a escala industrial. Este proceso también producía en un principio los primeros negros de refuerzo. En 1961, la producción mundial del negro de canal ascendía a aproximadamente 120 kt. Debido a la baja rentabilidad y a las dificultades medioambientales, en 1976 se cerró la última planta de producción en los Estados Unidos. Como materia prima se utilizaba el gas natural. El rendimiento de negro de carbono era tan sólo de un 3 a 6%.

El proceso de negro de gas se desarrolló en Alemania en los años treinta cuando no había suficiente cantidad de gas natural. Este proceso es similar al proceso de negro de canal pero utiliza aceites de alquitrán de hulla en lugar de gas natural. Los rendimientos y los índices de producción son mucho más elevados cuando se utiliza materia prima con base de aceite; este proceso aún se utiliza para producir pigmentos negros de alta calidad con propiedades comparables a los negros de canal. Desde 1935 se emplea el proceso de negro de gas a escala industrial. En el proceso de negro de gas mostrado en la Figura 4.4 la materia prima se evapora parcialmente.

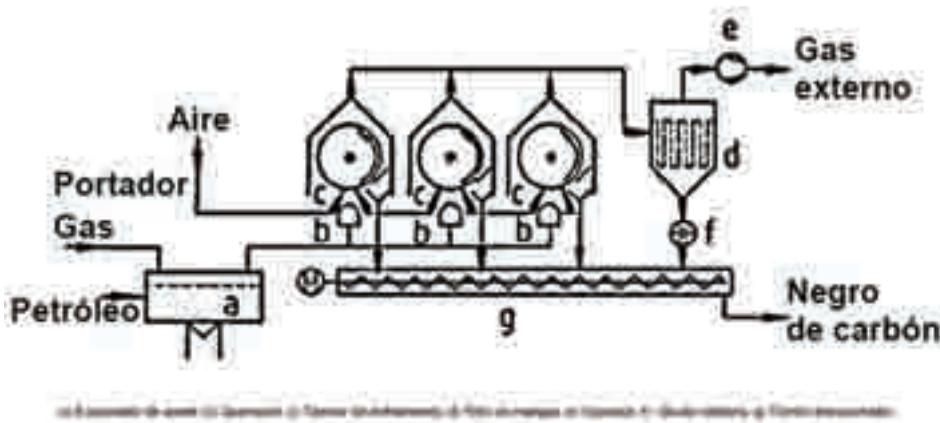


Figura 4.4: Proceso de negro de gas [47, InfoMil, 2002]

El aceite residual se elimina de forma continuada. El aceite evaporado se transporta hacia la máquina de producción mediante un gas portador combustible (p. ej. hidrógeno, gas de coque o metano). Para la fabricación de partículas muy pe-

queñas de negro de carbono se puede añadir aire a la mezcla aceite-gas. Aunque este proceso no es tan flexible como el proceso de negro de horno, se pueden obtener varias calidades de negro de gas variando las cantidades relativas del gas portador, el aceite y el aire. El tipo de quemadores utilizados también influye en las propiedades del negro de carbono.

Un aparato de negro de gas está compuesto por un tubo de quemador, de aproximadamente 5 m de largo, que lleva entre 30 - 50 quemadores de difusión. Las llamas arden en contacto con un tambor refrigerado con agua donde se deposita cerca de la mitad del negro de carbono que se forma. Este negro se elimina raspando de forma continua y se transporta mediante una hélice a un sistema de transporte neumático. El aparato de negro de gas está rodeado de una cubierta de acero abierta en la parte inferior. En la parte superior, los ventiladores extraen el gas residual hacia los filtros, donde se recoge el negro de carbono en suspensión en el gas. Las válvulas en las tuberías de escape pueden regular la cantidad de aire que entra en el aparato. Se combinan varios aparatos de negro de gas para formar una única unidad de producción. Un vaporizador de aceite alimenta toda la unidad. La tasa de producción y el rendimiento de un aparato dependen de la calidad del negro de carbono producido. Para un negro de reforzamiento típico, la tasa de producción es 7 - 9 kg/h y el rendimiento de 60%. El rendimiento para pigmentos negros de alta calidad es considerablemente inferior (10 – 30%).

El negro de gas se clasifica y, a continuación, se densifica, se peletiza o se somete a un tratamiento oxidativo para eliminar posibles impurezas (véase la Sección 4.2.4). Este incremento en la superficie de oxidación mejora las propiedades del negro de carbono [47, InfoMil, 2002].

4.2.3.3 PROCESO DE NEGRO DE HUMO

El proceso de negro de humo es el proceso más antiguo a escala industrial. Actualmente, sólo unas pocas plantas siguen produciendo negros bastante gruesos (con un diámetro medio de partícula de aproximadamente 100 nm) con propiedades especiales. Se utilizan como negros no reforzantes o semirreforzantes en productos de caucho y como tintes negros con una tendencia baja a la separación del pigmento.

El proceso del negro de humo es sólo parcialmente continuo. La materia prima – aceite con un alto contenido en hidrocarburos aromáticos – se quema en recipientes horizontales de acero de hasta 1,5 m de diámetro.

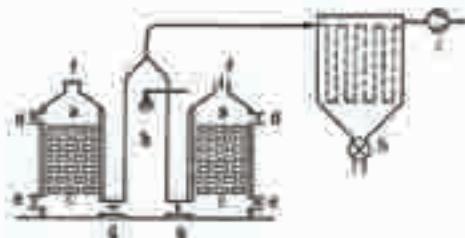
El aceite se introduce de forma continua dentro del recipiente para mantener constante el nivel de materia prima. El gas residual que contiene negro de car-

bono se succiona hasta una tubería de escape cónica recubierta de un revestimiento estanco de cerámica y se conduce hasta el sistema de refrigeración y de recogida. Las propiedades del negro de carbono pueden verse influidas, en cierta medida, por la variación de la distancia entre el recipiente y la tubería de escape y la cantidad de aire succionado en el aparato. Un aparato de negro de humo puede producir 100 kg/h de negro de carbono. El proceso de producción debe ser interrumpido a intervalos para eliminar los residuos de los recipientes que contienen coque.

4.2.3.4 PROCESO DE NEGRO TÉRMICO

Algunos procesos especiales para la producción del negro de carbono se basan en la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos ligeros o de aceites de petróleo atomizados en ausencia de aire. El proceso de negro térmico, que se desarrolló en los años treinta, todavía se utiliza en la producción de negros de carbono de partículas gruesas (negros de carbono no reforzantes) para aplicaciones especiales en la industria del caucho. A diferencia del proceso que se ha descrito antes, la generación de energía y la reacción de pirólisis no se llevan a cabo de forma simultánea.

Una planta de negro térmico está compuesta de dos hornos que alternan períodos de calentamiento y de producción de aproximadamente 5 minutos de duración – véase la Figura 4.5.



a) Reactor térmico del negro; b) Refrigerador; c) Latrón de caldeo; d) Entrada materiales primarios secundarios; e) Salida de los materiales primarios secundarios quemados; f) Salida para los productos de la pirólisis; g) Salida de negro de carbono; h) Separador

Figura 4.5: Proceso de negro térmico [47, InfoMil, 2002]

Cada uno de los hornos cilíndricos (4 m de diámetro y 6 m de altura) contiene una red de ladrillos de alta resistencia al calor. Se calientan con gas natural o aceite y aire. Cuando se alcanza una temperatura de aproximadamente 1400 °C, deja de entrar aire y sólo se introduce materia prima para la pirólisis. Dado que esta reacción es endotérmica, la temperatura desciende. Cuando se alcanzan los 900 °C, se necesita un nuevo periodo de calentamiento.

A la salida del horno, el negro de carbono y el hidrógeno casi puro se enfrián mediante inyección de agua en un canal ascendente. El negro de carbono se separa en el sistema colector. Si se diluye el gas natural con el hidrógeno reciclado se pueden obtener negros de carbono con un tamaño de partícula menor. Los negros térmicos finos (negros FT) con tamaños medios de partícula primaria en torno a 120 – 200 nm se fabricaron de esta forma en el pasado, pero en la actualidad se ha suspendido su producción. Los negros térmicos medios (negros MT) con un tamaño medio de partícula en torno a 300 – 500 nm se siguen produciendo y se obtienen utilizando materia prima sin diluir. El rendimiento de los negros térmicos medios es de aproximadamente 40% respecto a la cantidad total de materia prima utilizada.

Los negros térmicos se utilizan en productos mecánicos de caucho a menudo basados en polímeros sintéticos, por ejemplo, fluoroelastómeros, que se diseñan para aplicaciones especiales. En la actualidad, los negros térmicos otorgan propiedades físicas específicas al producto final (por ejemplo, resistencia a la compresión o deformación permanente) a unos niveles que no se pueden alcanzar utilizando calidades estándar de horno.

4.2.3.5 PROCESO DE NEGRO DE ACETILENO

El acetileno y las mezclas de acetileno con hidrocarburos ligeros son las materias primas en un proceso que lleva empleándose desde principios del siglo XIX. A diferencia de otros hidrocarburos, la descomposición del acetileno es altamente exotérmica.

El proceso técnico más antiguo es el proceso de explosión discontinua que se utilizaba principalmente en la producción de colores negros. El proceso en continuo se desarrolló posteriormente con tasas de producción de hasta 500 kg/h. El acetileno o los gases que contienen acetileno se alimentan en un reactor cilíndrico precalentado con un revestimiento de cerámica estanco. Una vez encendido, se mantiene la reacción gracias al calor de descomposición generado.

El negro de carbono se recoge en cámaras de sedimentación y ciclones. Se obtiene un rendimiento teórico de aproximadamente 95 – 99%.

Las partículas primarias de negro de acetileno tienen formas diferentes al resto de las partículas de negro de carbono. Debido a su precio relativamente elevado la aplicación de negros de acetileno se limita a usos especiales como celdas secas. La producción total en el mundo es aproximadamente de 40 kt al año.

4.2.3.6 OTROS PROCESOS DE FABRICACIÓN

Los vapores de hidrocarburos también pueden descomponerse casi cuantitativamente en carbono e hidrógeno mediante plasma. Muchos productores de negro de carbono han llevado a cabo investigaciones en este campo. De acuerdo con numerosas especificaciones de patentes, este método se puede utilizar para producir pequeñas partículas de negro de carbono con nuevas propiedades. El proceso de arco eléctrico fue el único proceso a gran escala que utilizaba reacciones de plasma; en estas reacciones se producían grandes cantidades de negro de carbono como subproducto en la producción de acetileno. Las partículas de negro de arco se parecen a las de negro de acetileno. El tamaño medio de partícula primaria es de aproximadamente 35 nm. Hoy en día, esta clase de negro de carbono ya no se utiliza como pigmento. Para más información sobre el proceso de plasma, véase la Sección 9.4.

Dado que el precio de la materia prima y, por tanto, la rentabilidad del proceso de producción del negro de carbono dependen, en gran medida, de la industria petroquímica, se han hecho varios intentos para hallar nuevas materias primas. Se ha estudiado, por ejemplo, el proceso para obtener negro de carbono directamente del carbón o recuperando el negro de carbono de neumáticos usados. Sin embargo, ninguno de ellos ha sido importante hasta el momento desde el punto de vista comercial. Por otra parte, la arcilla, el carbón molido y el coque se utilizan en casos limitados como sustitutos de los negros de carbono muy gruesos, sobre todo, negros térmicos y algunos negros semireforzantes. El caucho ha desarrollado nuevas propiedades debido al aumento del empleo de sílice precipitada en neumáticos y en productos mecánicos de caucho, en su mayor parte en combinación con agentes de acoplamiento organosilanos que, en un principio, eran muestra de la búsqueda continua por hallar cargas sin base de aceites.

4.2.4 Tratamiento oxidativo del negro de carbono

Los grupos funcionales, que contienen oxígeno y que se encuentran en la superficie de los negros de carbono, influyen de forma sustancial en sus propiedades de aplicación. El elevado contenido en compuestos volátiles, es decir, las elevadas concentraciones de óxidos en la superficie, reduce el intervalo de vulcanización y mejora las características de fluencia de las tintas. Se incrementa el brillo de barnices y recubrimientos, el tono de color varía de pardusco a azulado y el nivel de negrura aumenta con frecuencia. Debido a las condiciones de producción, sólo los negros de gas (y los negros de canal) están recubiertos, hasta cierto punto,

con óxidos de superficie ácida. Los negros de horno sólo contienen pequeñas cantidades de oxígeno en forma de óxidos básicos de superficie. Algunos pigmentos negros se tratan posteriormente a escala comercial mediante oxidación para mejorar sus propiedades de color. Dependiendo del agente de oxidación y de las condiciones de reacción seleccionadas, se forman diferentes tipos de óxido en la superficie en cantidades variables. El método más simple para oxidar la superficie de negro de carbono es mediante el tratamiento posterior con aire a 350 – 700 °C. (véase la Figura 4.6).

Sin embargo, el grado de oxidación es limitado. Se logra un mayor contenido de óxidos en la superficie y un mejor control del proceso con ácido nítrico, mezclas de NO₂ y aire o bien con ozono. También se pueden utilizar soluciones acuosas como por ejemplo, soluciones de hipoclorito de sodio como agente oxidante. Por norma general, se pueden utilizar todos los agentes de oxidación fuerte tanto en forma de gas como en solución. La mayoría de los procesos de oxidación de la superficie de negro de carbono se llevan a cabo a elevadas temperaturas. Los negros de carbono oxidados pueden contener hasta un 15% de peso de oxígeno. Son muy hidrofílicos y algunos de ellos forman soluciones coloidales espontáneas en agua. En sistemas de impresión de tintas y en barnices y recubrimientos se consigue una mejor humectabilidad y dispersibilidad en toda la superficie de oxidación reduciendo el consumo de aglomerante.

La oxidación de la superficie de negro de carbono con óxido nítrico y aire se puede llevar a cabo industrialmente en un reactor de lecho fluidizado. Una unidad adecuada de postratamiento consta de un recipiente de precalentamiento donde se fluidiza y se calienta el negro de carbono, un recipiente de reacción para llevar a cabo la oxidación de la superficie y un recipiente de desorción en el que se elimina el óxido nítrico adsorbido.

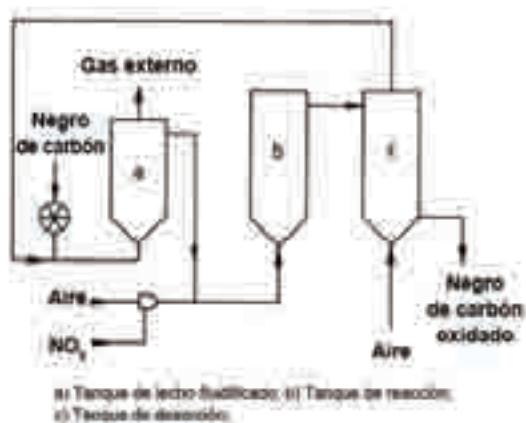


Figura 4.6: Equipo para el tratamiento de oxidación de negro de carbono en un lecho fluidizado [47, InfoMil, 2002]

Las temperaturas de reacción típicas oscilan entre 200 y 300 °C. Dependiendo del grado de oxidación, el tiempo de residencia puede ser de varias horas. El óxido nítrico actúa primero como catalizador, siendo el oxígeno del aire el auténtico agente de oxidación. La oxidación de negro en polvo con ozono también se lleva a cabo a escala comercial. Otro método común de oxidación de la superficie se realiza durante la peletización. Se utiliza ácido nítrico como agente de peletización en vez de agua. La superficie se oxida mientras que las partículas húmedas se secan a elevada temperatura.

4.2.5 Negro de carbono: Propiedades físicas y químicas.

4.2.5.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Morfología

Según la norma DIN 53206 se distinguen tres niveles de tamaño de partículas: (1) partículas primarias (identificables como partículas individuales mediante métodos de análisis físicos), (2) agregados (conjunto de partículas primarias que crecen o se fusionan juntas en forma de cadenas o clusters; estos agregados no se pueden romper para formar partículas primarias mediante ningún proceso de dispersión) y (3) aglomerados (conjunto de agregados sueltos que se mantienen unidos por las fuerzas de van der Waall).

4.2.5.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

Composición química

Dependiendo del proceso de fabricación, de la materia prima y del posible tratamiento posterior químico, la composición química global, de acuerdo con el análisis elemental, se sitúa dentro de los límites mostrados en la tabla siguiente [47, InfoMil, 2002]:

Carbono	80,0 – 99,5
Hidrógeno	0,3 – 1,3% de peso
Oxígeno	0,5 – 15,0% de peso
Nitrógeno	0,1 – 0,7% de peso
Azufre	0,1 – 2% de peso

El contenido en cenizas de la mayoría de los negros de horno es <1% de peso. Los componentes de las cenizas pueden provenir de la materia prima, de las sales que se adicionan para controlar la estructura y de las sales del proceso acuoso. El contenido en cenizas de los negros de gas es inferior al 0,02%.

Comportamiento frente a la oxidación

Los negros de carbono industriales no se inflaman espontáneamente cuando se almacenan en la atmósfera a 140 °C. Cuando se inflaman en aire, los negros de carbono arden despacio. En contraste con el carbón, no se observan explosiones de polvo en condiciones de ensayo normales. Sin embargo, el negro de carbono puede hacerse explosionar si se combina con una energía elevada ($>1\text{ kJ}$) y una distribución apropiada de una mezcla de polvo de negro de carbono/aire (el límite inferior de explosión es 50 g/m^3).

4.3 Consumo actual y niveles de emisión – el proceso de horno

4.3.1 Introducción

En lo que respecta a las cuestiones medioambientales en la producción del negro de carbono, se puede distinguir entre los diferentes procesos de negro de carbono: negro de horno, negro térmico, negro de canal y negro de humo. Sin embargo, dado que más del 95% de las plantas en todo el mundo operan con el proceso de negro de horno, esta sección sólo trata los aspectos medioambientales del proceso de negro de horno. La Sección 4.3.2 describe las emisiones a la atmósfera del proceso de negro de horno. Las Secciones 4.3.3 y 4.3.4 respectivamente describen los vertidos al agua y la producción de residuos por el proceso de negro de horno. La sección 4.3.5 trata del consumo de energía.

4.3.2 Emisiones a la atmósfera

4.3.2.1 POSIBLES EMISIONES A LA ATMÓSFERA

En el proceso de negro de horno se debe distinguir entre la purga del gas de cola no quemado, las emisiones que provienen de sistemas de combustión del gas de cola (antorchas, calderas, incineradores), las emisiones de los secaderos del producto quemado con gas de cola y las purgas del sistema de filtrado. En la Tabla 4.7 se muestran los diferentes contaminantes potenciales y su origen.

Emisión	Origen
Monóxido de carbono (CO)	<ul style="list-style-type: none"> • producto de combustión incompleta en el reactor • producto de combustión incompleta en secadores, calderas y antorchas, etc.
Dióxido de carbono (CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • producto de combustión completa en el reactor • producto de combustión completa en secadores, calderas y antorchas, etc.
Óxidos de azufre (SO _x)	<ul style="list-style-type: none"> • oxidación de compuestos de azufre de la materia prima en el reactor • oxidación de compuestos de azufre en los gases de cola
Compuestos de azufre reducido sulfuro de hidrógeno (H ₂ S), disulfuro de carbono (CS ₂), sulfuro de carbonilo (COS)	<ul style="list-style-type: none"> • descomposición y oxidación parcial de compuestos de azufre de la materia prima en el reactor
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	<ul style="list-style-type: none"> • oxidación de compuestos de nitrógeno de la materia prima en el reactor • NO_x térmico del reactor • combustible NO_x de secadores, calderas, antorchas, etc. • NO_x térmico de secadores, antorchas, etc. • Posttratamiento oxidativo de negro de carbono con NO₂ o HNO₃
Otros compuestos de nitrógeno (ácido cianhídrico (HCN), amoniaco (NH ₃))	<ul style="list-style-type: none"> • descomposición de compuestos de nitrógeno de la materia prima en el reactor
Compuestos orgánicos volátiles (COV) (p. ej. metano, acetileno, etileno)	<ul style="list-style-type: none"> • descomposición incompleta de la materia prima en el reactor
Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH)	<ul style="list-style-type: none"> • descomposición incompleta de la materia prima
Partículas de materia (p. ej. polvo de negro de carbono)	<ul style="list-style-type: none"> • se escapan a través del sistema de filtros detrás del reactor • se escapan a través de los sistemas de filtros de aspiración de polvo, p. ej. detrás del secador • se escapan a través de la cámara de combustión térmica (p. ej. caldera, antorcha) • emisiones fugitivas debido al almacenaje, transporte y embalaje
Metales pesados (HM)	<ul style="list-style-type: none"> • presentes como trazas de impurezas en algunas materias primas.

Tabla 4.7: Contaminantes potenciales procedentes del proceso de negro de horno y su origen [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.2 PURGA DE LOS GASES DE COLA

Una fuente importante de emisión a la atmósfera son los gases de cola. Los gases de cola provienen del reactor, después de la separación del producto, y es un gas de bajo poder calorífico con un alto contenido en humedad debido al templado de vapor de agua. Contienen hidrógeno (H_2), óxidos de carbono (CO y CO_2), compuestos de azufre reducido (H_2S , CS_2 y COS), dióxido de azufre (SO_2), compuestos de nitrógeno (N_2 , NO_x , HCN y NH_3) y compuestos orgánicos volátiles como etano y acetileno.

La composición de los gases de cola puede variar considerablemente dependiendo de la calidad del negro de carbono que se esté produciendo y de la materia prima utilizada. En la Tabla 4.8 más abajo se muestra una visión general de la composición de los gases de cola. Cuando se producen partículas pequeñas, las especies orgánicas tienden a disminuir mientras que las emisiones de monóxido de carbono tienden a aumentar. Esto se corresponde con las temperaturas más altas y los rendimientos inferiores que se obtienen. Tal y como se mencionó en la Sección 4.2.3.1, el rendimiento del negro de carbono puede variar entre un 10 y un 65% dependiendo de la calidad producida y de las materias primas utilizadas. La presencia de compuestos de azufre en los gases de cola (óxidos de azufre, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles de azufre) depende del contenido de azufre en la materia prima.

Actualmente, el requisito estándar para el tratamiento de los gases de cola en muchos países es el quemado por antorcha con el fin de eliminar componentes tóxicos y olorosos. También se emplean métodos para recuperar el contenido de energía de los gases de cola allí donde sea aplicable – véase la Tabla 4.16. Por ejemplo, la combustión de los gases de cola es una práctica común en Alemania [85, EIPPCB, 2004-2005]. La combustión de los gases de cola genera gases de combustión con diferentes características medioambientales. En la Sección 4.3.2.3 se enumeran las emisiones potenciales provenientes de la combustión de los gases de cola.

La purga de los gases de cola sin quemar está permitida en emergencias, períodos de arranque y parada y períodos de cambio de calidad. Algunas plantas tienen permiso para emitir gases de cola como un proceso de purga continuo. En la Tabla 4.8 se muestran los intervalos típicos de composición de los gases de cola de negro de carbono. Estos valores no reflejan, sin embargo, el intervalo total de composiciones de gases de escape encontrado en todas las instalaciones de negro de carbono. Existen diferencias significativas debido a las distintas materias primas utilizadas y a las calidades de negro de carbono producido.

Compuesto	Mínimo (% de vol, humedad)	Máximo (% vol, humedad)
Humedad (H_2O)	29,6	50
Nitrógeno (N_2)	32,7	46,2
Hidrógeno (H_2)	6,6	14
Monóxido de carbono (CO)	6,1	11,7
Dióxido de carbono (CO_2)	1,5	3,9
Oxígeno (O_2)	0	1,85
Metano (CH_4)	0,07	0,78
Acetileno (C_2H_2)	0,03	0,7
	Mínimo (ppmv, humedad)	Máximo (ppmv, humedad)
Óxidos de azufre (como SO_2)	5	260
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	63	2500
Sulfuro de carbonilo (COS)	3	300
Disulfuro de carbono (CS_2)	11	800
Mercaptanos (R-SH)	Trazas	180
Óxidos de nitrógeno (como NO_2)	5	310
Amoniaco (NH_3)	42	60
Ácido cianhídrico (HCN)	130	564
Etano/eteno ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$)	50	3612
Propano/otros $\text{C}_{3\text{s}}$		
Butano/otros $\text{C}_{4\text{s}}$		
Pentano/otros $\text{C}_{5\text{s}}$		
Hexano/otros $\text{C}_{6\text{s}}$		

Tabla 4.8: Intervalos típicos de la composición de los gases de cola del negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.3 EMISIONES PROCEDENTES DE SISTEMAS DE COMBUSTIÓN ESPECÍFICOS DE LOS GASES DE COLA

Las emisiones de gases tóxicos y olorosos, procedentes de los gases de cola, tales como H_2S , compuestos orgánicos volátiles de azufre (CS_2 , COS) y CO, se controlan mediante combustión térmica con antorchas, calderas o incineradores. Las cámaras de combustión térmica pueden lograr la oxidación completa de compuestos orgánicos y pueden oxidar compuestos de azufre en el proceso de gas de combustión. En una planta de negro de carbono con antorcha se han medido eficiencias de combustión del 99,6% de sulfuro de hidrógeno y 99,8% de monóxido de carbono [47, InfoMil, 2002]. Las emisiones de partículas también se pueden reducir mediante la combustión de algunas partículas de negro de carbono. Sin embargo, las emisiones de dióxido de azufre se ven aumentadas debido a la oxidación de sulfuro de hidrógeno y los compuestos orgánicos volátiles que contienen azufre. Además, es importante tener en cuenta que la combustión también aumentará las emisiones de óxidos de nitrógeno. En Europa occidental la

energía procedente de los gases de cola normalmente se recupera en forma de calor, vapor y/o electricidad. Las cámaras de combustión habitualmente tratan el 70% de los gases de cola generados. El 30% restante se utiliza normalmente como combustible en los secadores de la unidad de peletización húmeda.

4.3.2.4 EMISIONES PROCEDENTES DE LOS SECADORES DE LA UNIDAD DE PELETIZACIÓN HÚMEDA

El negro de carbono peletizado y húmedo se transporta hasta un secador (normalmente un tambor rotatorio) en el cual las granzas húmedas se secan directa o indirectamente dependiendo del sistema elegido. El sistema indirecto es el más común. Los gases de cola se utilizan, por lo general, como fuente de calor ya que es beneficioso para reducir el consumo de combustible fósil. Los gases de combustión, que provienen de un secador calentado indirectamente, se pueden combinar con el agua evaporada del secador en una chimenea común o se pueden enviar a la atmósfera a través de chimeneas diferentes. Además del negro de carbono que proviene del sistema de filtro del secador, también puede haber otros contaminantes en las chimeneas. Estos contaminantes incluyen óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y la parte sin quemar de cada una de las especies presentes en el proceso principal de gas de purga (gases de cola). Cuando el negro de carbono se seca directamente, las emisiones mencionadas más arriba aparecen en el mismo flujo de gas.

4.3.2.5 PURGA DE LOS SISTEMAS DE FILTRO

El negro de carbono se separa de los gases de cola mediante un filtro de separación de producto, que consiste en un tipo especial de filtro de mangas. El negro de carbono que no se recoge en el filtro es arrastrado junto con los gases de cola. Normalmente, los niveles de negro de carbono en los gases de cola después del filtrado son <100 mg/m³. Como lo que se cuela de negro de carbono en este filtro supone una pérdida de producto, el titular conoce la forma de mantener el nivel lo más bajo posible. El negro de carbono que se recoge (fino) se transporta neumáticamente por aire a otro sistema de filtro de mangas donde el negro de carbono se separa del aire portador y, seguidamente, se alimenta a la peletizadora. Las emisiones de este filtro se liberan a la atmósfera. Los niveles de emisión de este filtro son, por lo general, <50 mg/Nm³.

4.3.2.6 EMISIONES FUGITIVAS

Las materias primas petroquímicas y carboquímicas utilizadas en la industria del negro de carbono tienen una presión de vapor baja y por tanto, los tanques de

almacenamiento de las materias primas son sólo una fuente menor de emisiones orgánicas fugitivas. Las emisiones fugitivas de negro de carbono (partículas de materia) provienen de la limpieza, los derrames y las fugas en el almacenamiento, transporte y embalaje. Cuando el titular sigue unas buenas prácticas de limpieza, las emisiones fugitivas pueden ser insignificantes.

4.3.2.7 RESUMEN DE LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA

La gran variedad de instalaciones, la composición de la materia prima y los diferentes productos hacen difícil presentar una visión general de las emisiones de las plantas de negro de carbono que se adapte a todas las instalaciones.

Algunas plantas trabajan con chimeneas separadas para las unidades de combustión del gas de cola y para los secadores de producto, mientras que otras combinan los gases de combustión de estas fuentes. Por esta razón, se descartó presentar las emisiones según la fuente potencial (p. ej. combustión de gas de cola, secadores, sistema de filtro).

Sin embargo, el VDI alemán presentó, en su documento VDI 2580, una visión general desde 1992 [47, InfoMil, 2002]. Este documento muestra una visión general muy reveladora de las emisiones que se pueden esperar en las instalaciones de negro de horno – véase la Tabla 4.9 a continuación. Esta tabla se basa en la hipótesis de que todos los gases de cola generados se queman [47, InfoMil, 2002].

Componente emisión	Emisión específica (kg/t de negro de carbono)	Concentración emisión* (mg/Nm ³ al 10% de O ₂)
Partículas	0,2 – 0,4	10 – 30
Dióxido de azufre (como SO ₂)	6,5 – 22,0**	400 – 1400
Óxidos de nitrógeno (como NO ₂)	6,0 – 15,0	400 – 900
Monóxido de carbono	2,0 – 3,0	120 – 200
Compuestos orgánicos volátiles (como C total)	hasta 0,7	hasta 50

* Concentraciones de emisión a 273,15 K, 101,3 kPa en condiciones secas, normalizadas al 10% de O₂. Este porcentaje de oxígeno sería representativo para una situación en la que todos los gases de salida se emiten a través de una chimenea central.

**Intervalo correspondiente al contenido de azufre en la materia prima de 0,3 – 1,0% en peso. Los niveles actualmente permitidos de azufre son superiores al 1% de azufre para la mayoría de plantas europeas y significativamente superiores para todas las plantas en Norteamérica (véase la Sección 4.4.2 más abajo).

Nota: se podría incluir el benceno como componente de emisión [85, EIPPCB, 2004-2005]. En el caso del benceno, TA Luft especifica concentraciones de emisión de <5 mg/Nm³.

Tabla 4.9: Valores típicos de emisión en plantas de negro de horno
[47, InfoMil, 2002]

4.3.3 Vertidos al agua

El agua se utiliza en el proceso de producción y en otras aplicaciones no relacionadas con el proceso de producción. Las dos secciones siguientes muestran los vertidos de agua relacionados con el proceso y los no relacionados con el proceso.

4.3.3.1 FLUJOS DE AGUA RELACIONADOS CON EL PROCESO

En el proceso de producción se distinguen los siguientes flujos de agua:

- agua de templado (gases de cola del reactor);
- agua de limpieza de las instalaciones del proceso (y suelos);
- agua del lavador durante los periodos de arranque / parada del reactor;
- agua utilizada en la peletización;
- agua de refrigeración para el revestimiento del reactor ;
- agua de alimentación de caldera (si está presente);
- agua de refrigeración para la planta de energía o la cámara de combustión térmica.

Normalmente se utiliza agua potable en los procesos mencionados [47, InfoMil, 2002]. Cabe destacar que aparte del agua de refrigeración, sólo el agua de lavado y el agua de limpieza provocan vertidos de agua. El agua de templado y el agua utilizada para la peletización húmeda se evaporan totalmente en el proceso.

4.3.3.2 FLUJOS DE AGUA NO RELACIONADOS CON EL PROCESO

Se pueden distinguir los siguientes flujos de agua no relacionados con el proceso:

- agua utilizada en laboratorios;
- agua para usos sanitarios;
- agua de escorrentía y agua de lluvia.

Estas no son específicas de la industria de negro de carbono y no se abordan en este documento.

4.3.3.3 VERTIDOS POTENCIALES

Algunos flujos de agua se pueden reutilizar como agua de proceso para el templado de los reactores de mezcla de gas/negro de carbono, si esto no afecta a la calidad del producto. Antes de ser reutilizados para el templado, se filtran los flujos de agua del efluente. El residuo filtrado (negro de carbono) se puede ven-

der como colorante. Se ha comprobado que, a excepción del agua de refrigeración, en algunas plantas de negro de carbono es posible no realizar vertidos al agua. Sin embargo, la producción de algunos negros para caucho y de casi todas las calidades de negros especiales requiere agua limpia de templado. Los contaminantes, tales como minerales o sales, influyen muy negativamente en las propiedades específicas del producto y, por lo tanto, dificultan la reutilización de las aguas residuales [47, InfoMil, 2002]. Los posibles contaminantes en el agua del proceso son: sólidos en suspensión (principalmente negro de carbono), la demanda química de oxígeno (DQO) y aceite. La demanda química de oxígeno (DQO) se puede introducir parcialmente en la entrada de agua y por lo general, se sitúa por debajo de 100 mg/l. Los sólidos en suspensión (principalmente negro de carbono) se filtran normalmente antes del vertido (o se reutilizan) hasta niveles de <20 mg/l. El aceite y los compuestos relacionados se pueden detectar en cantidades significativas cuando ocurre un derrame o una fuga de aceite. En algunas plantas, se utilizan parte o todos los flujos generados en el proceso (después de la filtración). Los principales contaminantes en el agua de refrigeración son el calor (hasta 30 GJ/t de negro de carbono) y los acondicionadores de los sistemas de enfriamiento. Se puede concluir que los vertidos al agua en la industria de negro de carbono tienen una importancia menor.

4.3.4 Residuos sólidos

De acuerdo con la legislación europea, los residuos se pueden dividir en residuos peligrosos y no peligrosos. Estos tipos de residuos se describen en las dos secciones siguientes.

4.3.4.1 RESIDUOS PELIGROSOS

Se pueden distinguir los siguientes residuos peligrosos [47, InfoMil, 2002]:

- aceite gastado o usado;
- lodos de aceite (p. ej. debido a la limpieza de los tanques de almacenamiento o a fugas);
- residuos peligrosos generados en talleres, laboratorios y oficinas.

Los procesos de negro de carbono generan muy pocos residuos peligrosos directos. Esto se debe principalmente a que el aceite gastado y, si es posible, el lodo de aceite se reutilizan como materia prima [47, InfoMil, 2002]. Además, se puede concluir que en las instalaciones de negro de carbono casi todos los residuos peligrosos se generan sólo en los talleres, laboratorios o en los departamentos que mantienen el proceso de producción. Las cantidades son relativamente pequeñas en relación a las cantidades de negro de carbono producidas.

4.3.4.2 RESIDUOS NO PELIGROSOS

Se pueden distinguir los siguientes residuos no peligrosos [47, InfoMil, 2002]:

- negro de carbono de calidad inferior
- torta de negro de carbono
- residuo refractario
- filtros de mangas utilizados (sistemas de filtrado de negro de carbono)
- plástico (material de embalaje)
- papel y cartón (material de embalaje)
- residuos de madera (palets)
- metales (ferrosos/no ferrosos)
- residuos de demolición (regularmente no emiten desechos)
- residuos municipales (comedor).

Los procesos de negro de carbono generan residuos no peligrosos que se originan en la producción del negro de carbono de calidad inferior. Este material puede ser reprocesado, vendido como colorante para materiales de construcción, vendido a instalaciones de energía o desecharo mediante combustión o en vertederos [47, InfoMil, 2002]. Las cantidades de residuos no peligrosos son relativamente pequeñas en relación con las cantidades de negro de carbono producidas. Si se compara con la producción del negro de carbono, la cantidad de residuo refractario es de cerca de 0,02 a 0,1% [47, InfoMil, 2002]. En la actualidad, este residuo refractario es alúmina pura que puede ser considerada como residuo no peligroso. Este material refractario se lleva a vertederos. De todo lo anterior se puede concluir que los residuos peligrosos y no peligrosos tienen una importancia menor en la industria del negro de carbono.

4.3.5 Consumo energético

Es difícil hacer un balance energético preciso para el proceso de negro de horno en general debido a las siguientes razones:

- se desconoce exactamente qué parte de la materia prima se convierte en producto de negro de carbono.
- la recuperación de energía para uso interno y externo tiene lugar de formas diferentes (p. ej. electricidad y vapor). Algunas veces, los gases de cola se venden incluso como tales. Casi todas las instalaciones de negro de carbono reutilizan una parte substancial (15 a 30%) de los gases de cola en sus secaderos. Sin embargo, para la combustión del resto de gases de cola se utilizan numerosas configuraciones de cámaras de combustión térmicas, calderas, instalaciones que combinan calor y energía [86, El consejo de la UE, 2004] y/o antorchas [47, InfoMil, 2002].

- la materia prima y las condiciones operativas se modifican frecuentemente con el fin de producir diferentes calidades de negro de carbono. Por lo tanto, el contenido de energía en la materia prima y el flujo y el poder calorífico de los gases de cola varían. Además, durante los períodos de arranque y parada se pierde energía.

La Tabla 4.10 muestra el consumo típico de energía eléctrica total para instalaciones de negro para caucho (presuponiendo un rendimiento del 50% para negro para caucho).

Capacidad nominal	Toneladas de negro de carbono/año	<50000	50000 - 75000	>75000
Electricidad	kWh/t de negro de carbono	550	480	430
	GJ/t de negro de carbono	2	1,73	1,55

Tabla 4.10: Consumo típico de energía eléctrica total para instalaciones de negro para caucho [47, InfoMil, 2002]

En la Tabla 4.11 se muestra un balance energético aproximado para una instalación de negro para caucho obtenido en una instalación de horno de horno

ENTRADA		SALIDA	
Flujo	GJ/t de negro de carbono	Flujo	GJ/t de negro de carbono
Materia prima primaria (*)	57,35 – 66,6	Producto (#)	33
Materia prima secundaria (**)	11,1 – 14,8	Gas de cola (##)	17 – 38
Electricidad	1,55 – 2,0	Otros	12 – 27

(*) Basado en un poder calorífico de 37 MJ/kg y un consumo de materia prima de 1,55 – 1,80 t/t de NC.

(**) Basado en un poder calorífico de 37 MJ/Nm³ de gas natural y un consumo de 300 – 400 Nm³/t de NC.

(#) Basado en un poder calorífico de 33 MJ/kg de NC.

(##) Basado en un poder calorífico de 1,7 – 3,8 MJ/Nm³ de gas de cola y una producción de gas de cola de aproximadamente 10000 Nm³/t de NC.

Tabla 4.11: Balance energético aproximado para una planta de horno de negro para caucho [47, InfoMil, 2002]

Tal y como se puede observar en la Tabla 4.11 anterior, las principales entradas de energía en el horno son: (1) la materia prima primaria, (2) la materia prima secundaria y (3) la electricidad. Las principales salidas de flujo de energía se

pueden clasificar en: (4) producto, (5) gas de cola y (6) otros (p. ej. pérdidas de calor a través de los gases de combustión, agua de refrigeración, radiación, etc.).

La mayoría de las instalaciones utilizan parte de los gases de cola generados para calentar los secadores del proceso de peletización húmeda. La cantidad de este gas de cola varía entre 15 y 35% de la producción de gases de cola, dependiendo de las necesidades de combustible del secador. La mayor parte de las instalaciones de Europa occidental aprovechan los gases de cola que quedan para la generación de vapor y (en algunas ubicaciones) de electricidad. La recuperación posible de los gases de cola restantes en una instalación combinada de calor y energía (CHP) a un 80% de eficiencia total es entre 9 y 26 GJ/t de negro de carbono. Parte de los vapores producidos (y de la electricidad) se pueden utilizar en varias zonas del proceso, pero por lo general, las instalaciones que recuperan el contenido total de calor en los gases de cola son productores netos de energía y se beneficiarán del consumidor externo. [47, InfoMil, 2002].

4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias pertinentes dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de línea, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procedimientos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben considerarse en la determinación de las MTD, y las técnicas de este capítulo se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida en que sea posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de esta sección no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD.

Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 4.12:

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 4.12: Informe desglosada para las técnicas descritas en esta sección

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9, que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (consúltense el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

4.4.1 REDUCCIÓN PRIMARIA DE NO_x

Descripción

Las emisiones de NO_x que proceden de la industria de negro de carbono están principalmente relacionadas con la combustión de los gases de cola en las cámaras de combustión dedicadas. Esta sección se centra en la reducción de las emisiones de NO_x durante el proceso de combustión y la reducción de la entrada de combustible que contenga nitrógeno. Esto también se denomina “reducción primaria de NO_x”.

Hay una serie de opciones que se pueden usar para reducir la formación de NO_x en la combustión, dependiendo del mecanismo de combustión:

- disminuyendo la temperatura de combustión en todas las áreas de reacción por debajo de 1300 °C;
- disminuyendo los periodos de residencia en todas las zonas con temperatura elevada;
- bajando la disponibilidad de oxígeno en las zonas de reacción;
- eligiendo un combustible con un contenido de nitrógeno inferior.

Teniendo en cuenta las opciones mencionadas arriba, se encuentran a disposición de los titulares de las instalaciones de negro de carbono las ocho medidas operativas posibles que se muestran a continuación:

1. Excedente bajo de aire (LEA)
2. Combustión de aire por etapas (SAC)
3. Quemadores con bajo contenido en NO_x (LNB)
4. Reducción del aire precalentado (RAP)
5. Combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF)
6. Combustión de combustible por etapas (SFC)
7. Recirculación de los gases de combustión (FGR)
8. Inyección de agua/vapor (WSI).

Cabe señalar que todas las medidas mencionadas más arriba están pensadas para utilizarse únicamente en cámaras de combustión térmicas cerradas. Estas opciones no se emplean en el funcionamiento de antorchas como cámaras de combustión térmicas, las cuales se configuran y se operan para la formación y emisiones con bajo contenido en NO_x.

El empleo de la reducción primaria de NO_x en el reactor de negro de carbono no es posible ya que interfiere con el proceso de producción y no es útil debido a la cantidad relativamente baja de NO_x que se forma en el reactor. La mayor parte del NO_x se genera en la combustión térmica de los gases de cola.

De las ocho medidas mencionadas anteriormente de reducción primaria de NO_x, las tres últimas también se consideran imposibles para las cámaras de combustión térmicas en la industria del negro de carbono debido a la previsible estabilidad reducida de la llama. Por esta razón, las medidas SFC, FGR y WSI no serán tratarán más a fondo.

El excedente bajo de aire (LEA) es la forma más simple de reducir la disponibilidad de oxígeno en la llama. Una modificación operativa sencilla consiste en variar la relación entre aire y combustible, lo que reduce la formación térmica de NO_x así como la formación de NO_x en el combustible [47, InfoMil, 2002]. Sin embargo, se deben tener en cuenta los efectos como emisiones más altas de monóxido de carbono y de hidrocarburos, lo que modifica la longitud y la estabilidad a la llama. Las consecuencias de la estabilidad a la llama se complican aún más por el poder calorífico relativamente bajo de los gases de cola.

En la combustión de aire por etapas (SAC), el objetivo es, ante todo, reducir el nivel de oxígeno disponible en zonas donde la formación de NO_x es crítica; también se reduce la cantidad de combustible quemado a temperatura máxima. Por lo general, se utiliza entre un 10-20% del total de la combustión de aire por etapas, pero se están investigando niveles por etapas entre 20 - 40%.

En teoría, el aire puede introducirse por etapas tanto en el horno del (secador o caldera) como en el propio quemador. Sin embargo, debido al bajo poder calorífico de los gases de cola y al alto contenido en humedad, no es factible el aire por etapas en el horno del (secador o caldera).

El aire por etapas en un horno se suele llamar proceso de combustión en dos etapas (TSC). En este proceso se reduce el aire en la zona de combustión y se introduce aire adicional tras la zona de combustión para completar la combustión.

Los primeros quemadores con bajo contenido en NO_x se construyeron en la década de los setenta operando como los denominados “quemadores de doble registro”. La mayoría de los fabricantes de calderas y quemadores para retroadaptación y nuevas instalaciones desarrollaron la técnica de quemadores con bajo contenido en NO_x (LNB). Los detalles en cuanto al diseño difieren de un fabricante a otro. Por lo general, están diseñados para lograr un retraso en la combustión por el método de introducción de aire y combustible. El nivel de oxígeno disponible disminuye en aquellas zonas que son críticas para la formación de NO_x y la cantidad de combustible quemado a temperatura máxima también se rebaja. La LNB produce llamas de difusión relativamente largas provocando así la combustión en dos etapas o la recirculación de gas a bajas temperaturas.

La reducción del aire precalentado (RAP) es otra técnica viable, especialmente, para reducir la formación de NO_x térmico. De esta manera, el precalentamiento

del aire de combustión disminuye dando lugar a una temperatura inferior en la zona de combustión primaria. Debido a que hay una penalización en el rendimiento térmico en calderas del 1% por cada $20 - 25^{\circ}\text{C}$ de reducción en el aire precalentado, este método se utiliza habitualmente para disminuir (temporalmente) la eficiencia de la caldera en aquellos casos en que se produce un excedente de energía. Esta técnica debería ser adecuada para calderas en la industria de negro de carbono porque, por lo general, también tienen que hacer frente a un excedente de energía.

En la técnica de materias primas o combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF), el contenido de nitrógeno en la materia prima de negro de carbono varía entre 0,1 y 1,5% del peso y se cree que está relacionado principalmente con estructuras aromáticas. Parte del nitrógeno de los combustibles se convierte en el reactor de negro de carbono en ácido cianhídrico (HCN), amoniaco (NH_3) y óxidos de nitrógeno (NO_x), mientras que otra parte se convierte en nitrógeno (N_2) o permanece en el producto. Aunque la formación de NO_x relacionado con el combustible también depende de la temperatura y de la disponibilidad de oxígeno, la elección de la materia prima y/o del combustible con bajo contenido en nitrógeno reduce la cantidad de compuestos de nitrógeno en los gases de cola y, por tanto, también disminuye la cantidad de NO_x formado en las unidades de combustión de los gases de cola. Sin embargo, algunas veces los combustibles con bajo contenido en nitrógeno poseen mayor contenido en azufre, mientras que la materia prima con bajo contenido en azufre (p. ej. alquitran de hulla) puede contener, en ocasiones, mayores niveles de nitrógeno. Para más detalles sobre las propiedades de la materia prima y de los niveles de nitrógeno en la materia prima, véase la Tabla 4.14 más abajo.

Ventajas ambientales logradas

Las cinco técnicas mencionadas anteriormente son medidas integradas en el proceso cuyo objetivo es la reducción primaria de NO_x , bien disminuyendo la formación de NO_x durante el proceso de combustión o rebajando la entrada de combustible que contiene nitrógeno y, por consiguiente, son medidas para lograr niveles bajos de emisiones de NO_x a la atmósfera, a saber:

- un excedente bajo de aire (LEA) reduce tanto la formación térmica de NO_x como la formación de NO_x en el combustible;
- la combustión de aire por etapas (SAC) reduce el nivel de oxígeno disponible en zonas donde es crítico para la formación de NO_x ;
- los quemadores con bajo contenido en NO_x (LNB) disminuyen el nivel de oxígeno disponible en zonas que son críticas para la formación de NO_x y la cantidad de combustible quemado a temperatura máxima;
- una reducción del aire precalentado (RAP) permite reducir, sobre todo, la formación de NO_x térmico;

- la materia prima y los combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF) reducen la cantidad de compuestos de nitrógeno en los gases de cola y, por tanto, reducen la cantidad de NOx formado en las unidades de combustión de los gases de cola.

Efectos cruzados

Tal y como se menciona en la “Descripción” anterior, con respecto a las tres medidas de operación siguientes:

- Excedente bajo de aire (LEA)
- Reducción del aire precalentado (RAP) y
- Materia prima/combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF).

Datos operativos

Las ventajas y desventajas de las medidas de reducción de NOx citadas anteriormente se presentan en la Tabla 4.13.

Medición de la reducción de NOx	Ventajas	Desventajas
Excedente bajo de aire (LEA)	<ul style="list-style-type: none"> • Modificación operativa sencilla • 10 – 30% de reducción en aplicaciones que no emplean negro de carbono 	<ul style="list-style-type: none"> • aumento de las emisiones de CO y C_xH_y • estabilidad reducida de la llama • no adecuado para antorcha
Combustión de aire por etapas (SAC)	<ul style="list-style-type: none"> • aplicable para todo tipo de combustible • costes operativos bajos • 30 – 60% de reducción en aplicaciones que no emplean negro de carbono 	<ul style="list-style-type: none"> • retroadaptación más complicada en plantas existentes • no adecuado para antorcha
Quemadores con bajo contenido en NOx (LNB)	<ul style="list-style-type: none"> • fácil modificación • 30 – 50% de reducción en aplicaciones que no emplean negro de carbono 	<ul style="list-style-type: none"> • puede ser menos efectiva en plantas ya existentes • no adecuado para antorcha
Reducción del aire precalentado (RAP)	<ul style="list-style-type: none"> • solución para excedente de energía • 25 – 65% reducción en aplicaciones que no emplean negro de carbono 	<ul style="list-style-type: none"> • pérdida de eficiencia térmica • no adecuado para antorcha
Combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF)	<ul style="list-style-type: none"> • no son necesarias modificaciones en la combustión 	<ul style="list-style-type: none"> • penalización de precio • opciones limitadas en el mercado • puede compensar el nivel de azufre en la materia prima

Tabla 4.13: Ventajas y desventajas en las mediciones de reducción primaria de NOx [47, InfoMil, 2002]

Se han comprobado modificaciones en la combustión con bajo contenido en NOx fuera de la industria de negro de carbono en un rango de hasta el 65%. Sin embargo, es poco probable que la aplicación de las técnicas descritas en la industria de negro de carbono dé lugar a esas reducciones debido a tres razones:

- el contenido en nitrógeno de los gases de cola. Tal y como se muestra en la Tabla 4.8, los gases de cola que provienen de las instalaciones de negro de carbono contienen cantidades significativas de amoniaco (NH_3) y de ácido cianhídrico (HCN). Estos compuestos se convierten parcialmente en NOx en la cámara de combustión térmica, caldera o antorcha.
- el bajo poder calorífico de los gases de cola. En principio, los gases con un bajo poder calorífico causarán menores emisiones (térmicas) de NOx si se compara con (por ejemplo) el gas natural como consecuencia de los picos de temperatura con llama reducida. Sin embargo, el bajo poder calorífico también dificulta la opción de ajustar las condiciones de combustión debido al riesgo de una estabilidad reducida de la llama.
- puede haber variaciones significativas en el flujo y en el poder calorífico de los gases de cola destinados a la combustión. Esto se debe a los cambios de grado y al hecho de que, en la mayoría de las instalaciones, el sistema de combustión se suministra con gases de cola provenientes al mismo tiempo de varios reactores. La variación complica el control de la combustión.

Las experiencias recientes, con tecnología con bajo contenido en NOx en una caldera calentada con gas de cola, han mostrado valores en el intervalo de 350 – 540 mg/Nm³ al 3% de O₂, pero estos valores se consideran todavía preliminares. En un ensayo de prueba se hallaron valores en el intervalo de 310 - 450 mg/Nm³ al 3% de O₂ para un incinerador de gases de cola equipado con tecnología con bajo contenido en NOx (véanse los “Ejemplos de plantas” más abajo).

Los resultados mencionados anteriormente, aunque eran buenos, informaban sólo de una configuración de una instalación de negro de carbono que funcionaba con índices de producción constantes durante un ensayo con chimenea única. Por lo tanto, estos resultados no son ilustrativos para todo el intervalo de concentraciones de emisiones de NOx encontradas en la instalación de negro de carbono en cuestión. Se obtienen diferencias significativas en las emisiones de NOx como consecuencia de la variación en las materias primas y en las calidades del producto.

Hay muy poca experiencia dentro de la industria de negro de carbono en lo que respecta a la aplicación de medidas de reducción primaria de NOx [47, InfoMil, 2002]. Sin embargo, a continuación se presentan los datos de dos ejemplos de instalaciones:

- una instalación de negro de carbono en Louisiana, EE.UU. está equipada con un incinerador para destruir los compuestos tóxicos en los gases de cola. El incinerador fue instalado en 1997 y está equipado con una tecnología de combustión por etapas (aire por etapas). Las autoridades exigieron que la emisión de NOx estuviera limitada a un nivel que no superara el total de precursores de NOx en los gases de cola (la suma de HCN, NH₃ y NO). Las pruebas de comportamiento en 1997 demostraron unos niveles de emisión entre 310 y 450 mg/Nm³ al 3% de O₂. Para un nivel de precursor de NOx de 450 ppmv en los gases de cola, la relación media entre precursor y NOx asciende a 0,53, lo cual está por debajo de la relación 1:1 exigida por las autoridades. El incinerador opera a temperaturas relativamente bajas y los datos indican que para esta unidad, las emisiones de NOx tienen una afinidad mayor con los precursores de NOx que con una variación en la relación entre combustible y oxígeno. Esto indica que, a temperaturas de combustión relativamente bajas, la formación de NOx en el combustible domina a las emisiones totales de NOx.
- en 1997 una planta de negro de carbono especial en los Países Bajos instaló una nueva caldera calentada con gases de cola que estaba equipada con quemadores con bajo contenido en NOx (LNB). En 1999, se constataron unos niveles de emisión de 700 - 800 mg/Nm³ en esa caldera. Estos valores eran inferiores a las emisiones esperadas de una caldera calentada con gases de cola estándar pero mayores que las esperadas para una caldera equipada con quemadores con bajo contenido en NOx. Desde entonces la empresa ha intensificado sus esfuerzos para optimizar el rendimiento de la caldera. Como primera derivación, las mediciones más recientes en junio de 2000 mostraron niveles de NOx de 350 – 540 mg/Nm³ a 3% de O₂. La relación entre los precursores de NOx del gas de cola (NH₃ y HCN) y el NOx del gas de combustión se situaba entre 0,3 y 0,6, lo cual es mejor que el índice garantizado de 0,72. A partir de estos datos se puede observar que los valores de emisión de NOx más bajos estaban asociados con la carga parcial en la caldera y mostraban una menor afinidad con los niveles de precursor. Esto puede explicarse por la presunción de que el NOx térmico es más importante cuando la caldera opera más cerca de su capacidad máxima. La empresa se ha dado cuenta de que estos valores recientes son indicativos y está en curso una investigación con respecto a la coherencia de los valores conseguidos, la relación entre precursores y emisiones de NOx y, además, la reducción de las de emisiones.

Aplicabilidad

Tal y como se menciona en la “Descripción” anterior las cinco medidas, que se describen para la reducción primaria de NOx, sólo se aplican a la combustión térmica de gases de cola. A continuación se expone un breve análisis de las diferentes aplicaciones para cada una de las técnicas mencionadas anteriormente.

La implantación de técnicas de combustión con bajo contenido en NOx es bastante diferente dependiendo de si existe ya la caldera o es una caldera nueva. Las medidas con bajo contenido en NOx en calderas ya existentes pueden afectar a la combustión. También puede haber dificultades en la retroadaptación debido a ciertas limitaciones como el área disponible y el volumen, que se detallan a continuación:

- Excedente bajo de aire (LEA). El LEA puede ser aplicable en sistemas de combustión como el secador, la caldera o la planta que combina calor y energía (CHP). Sin embargo, la estabilidad a la llama y el aumento de emisiones de CO son limitaciones significativas.
- Combustión de aire por etapas (SAC). La SAC sólo se aplica en sistemas de combustión cerrados tales como el secador, la caldera y la CHP.
- Quemadores con bajo contenido en NOx. Los LNB se aplican en sistemas de combustión cerrados. Sin embargo, se ha observado que el efecto de reducción de NOx, mediante LNB en calderas existentes, puede ser bastante diferente comparado con la ejecución en una nueva caldera. También puede haber otros efectos como resultado del bajo poder calorífico de los gases de cola.
- Reducción del aire precalentado (RAP). La RAP puede aplicarse con éxito en calderas, aunque con una penalización de energía.
- Materia prima/combustibles con bajo contenido en nitrógeno (LNF). Aparte de la dificultad que entrañaría que el proveedor no especificara el contenido en nitrógeno, la selección de materia prima y combustibles con bajo contenido en nitrógeno podría no ser totalmente gratuita. Puede haber penalizaciones de precio y falta de disponibilidad en el mercado. Además, la LNF puede estar asociada a elevados niveles de azufre. Sin embargo, la LNF se puede aplicar en la reducción de NOx en la industria de negro de carbono ya que reduce los compuestos que contienen nitrógeno como HCN y NH₃ en los gases de cola que son una parte importante de las emisiones de NOx en las cámaras de combustión térmicas posteriores. Para más detalles sobre la materia prima y los niveles de nitrógeno, véase la Tabla 4.14 en la Sección 4.4.2 sobre la reducción primaria de SOx.

Economía

Por lo general, es más rentable reducir el NOx, en la medida de lo posible mediante medidas integradas en el proceso. Tanto la inversión como los costes operativos son normalmente más bajos comparados con las medidas de reducción de NOx al final del proceso. Aunque se apliquen las técnicas de reducción de NOx al final del proceso, en algunos casos la aplicación adicional de medidas integradas en el proceso puede reducir substancialmente los costes operativos y de capital del equipo de reducción de NOx al final del proceso. No existen datos fiables disponibles sobre los costes de medidas primarias en la industria de negro de carbono [47, InfoMil, 2002].

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de NOx a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de negro de carbono en Louisiana, EE.UU.

Planta de negro de carbono especial en los Países Bajos.

Cabe señalar, sin embargo, que la industria de negro de carbono no considera que los resultados de la reducción primaria de NOx alcanzados en las plantas de Louisiana (EE.UU.) y de los Países Bajos sean ilustrativos de todas las ubicaciones en las que se pueden utilizar diferentes materias primas y se producen diferentes calidades de negro de carbono. Por tanto, estas plantas de negro de carbono no son representativas para sugerir concentraciones de emisión de NOx de referencia óptimas o constantes posibles con el uso de la técnica SAC (Louisiana, EE.UU.) y la técnica LNB (Países Bajos). Véanse los “Datos operativos” más arriba.

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.2 Reducción primaria de SOx

Descripción

Una gran parte del azufre, que está presente en la materia prima, se convertirá en compuestos gaseosos de azufre que abandonan el reactor como constituyentes de los gases de cola. Estos compuestos gaseosos de azufre se oxidarán a SOx en los sistemas de combustión de los gases de cola (véase la Sección 4.4.3) y posteriormente se emitirán a la atmósfera. Hay dos “mecanismos” importantes integrados en el proceso, que reducen las emisiones de SOx de las instalaciones de negro de carbono. Estos son:

- la utilización de materia prima con bajo contenido en azufre;
- el aumento de la retención de azufre en el producto.

La utilización de materia prima con bajo contenido en azufre es la forma más sencilla de reducir las emisiones totales de SOx de las instalaciones de negro de carbono. Lamentablemente, la materia prima aromática común para el proceso de negro de carbono tiene a menudo un contenido en azufre relativamente alto. Esto es especialmente cierto en los residuos de craqueos catalíticos fluidos (FCCR) de las refinerías. Los FCCR son, con mucho, la materia prima con mayor disponibilidad.

La Tabla 4.14 muestra los intervalos de contenido de azufre y nitrógeno en las materias primas predominantes en la industria de negro de carbono.

Materia prima	Sinónimo	Contenido de S (%) [*]	Contenido de N (%) ^{**}
Residuos de craqueos catalíticos fluidos (FCCR)	Aceite decantado	<1 – 6	0,1 – 0,3
Residuo de craqueo de etileno (ECR)	Aceite nafta craqueado o alquitrán de etileno	<0,5	0,1 – 0,4
Alquitrán de hulla destilado (CTD)	Creosota	<1	0,7 – 1,5
Gas Natural		0,005	No disponible
* véase Tabla 4.5 arriba			
** basado en datos limitados			

Tabla 4.14: Contenido en azufre y nitrógeno en la materia prima utilizada en la industria de negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]

En los EE.UU., el contenido medio de azufre en la materia prima utilizada para producir negros para caucho es de 3,4% [47, InfoMil, 2002]. En Europa, el promedio es menor (del orden de 2%). En la Tabla 4.5 se mostraron los valores permitidos de azufre en instalaciones de Norteamérica y de Europa. Estos datos confirman el hecho de que los niveles de azufre en la materia prima son mayores en los EE.UU. que en Europa. El CIAB ha declarado que la mayor parte de plantas operan cerca de los niveles permitidos de azufre en la materia prima.

A su vez, en la Tabla 4.15 se muestran ejemplos de tres instalaciones europeas que se han comprometido a utilizar materia prima con bajo contenido en azufre. Cabe señalar que estos valores reales están por debajo de los niveles permitidos de azufre en la materia prima de estas plantas. Esto puede deberse a que las instalaciones producen productos de negro de carbono especial que requieren el uso de materia prima con bajo contenido en azufre o a que las instalaciones fueron capaces de obtener materia prima con bajo contenido en azufre a un precio competitivo.

Planta	Producto principal	1997	1998	1999
Suecia	Negros genéricos	0,32	No disponible	0,37
Países Bajos (planta A)	Negros especiales	No disponible	0,35	0,63
Países Bajos (planta B)	Negros genéricos	0,70	0,65	0,42

Tabla 4.15: Contenido medio real de azufre en la materia prima al año de tres plantas de negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]

La retención de azufre en el producto de negro de carbono es otro mecanismo que influye en las emisiones totales de SO_x. Cuanto más azufre queda retenido en el producto y diminuyen los niveles de azufre en los gases de cola, tanto más bajas son las emisiones de SO_x a la atmósfera.

Sin embargo, hay límites en cuanto a la cantidad de azufre contenido en el negro de carbono que los usuarios pueden tolerar, esto varía de una aplicación a otra. Lo que es aún más importante, se sabe muy poco acerca de cómo afecta la cantidad de azufre retenido en cada calidad concreta de negro de carbono. Se sabe que un aumento o una disminución del contenido de azufre en el negro de carbono coincide con el contenido de azufre en la materia prima. Sin embargo, no es necesariamente proporcional al porcentaje de retención, ya que la calidad de negro de carbono y las condiciones en el reactor de negro de carbono también desempeñan un papel importante. Por tanto, para un determinado contenido de azufre en la materia prima, la retención de azufre en el producto no es una variable controlada en el proceso de negro de carbono y no es un mecanismo “integrado en el proceso”. Debido a los factores ya mencionados, la retención de azufre en el producto varía normalmente entre un 35 a un 50% del contenido de azufre en la materia prima. Por todas estas razones, la mejor forma de reducir el total de emisiones de SO_x, provenientes de las instalaciones de negro de carbono, es empleando materia prima con bajo contenido en azufre y, por lo tanto, esto se analiza con más detalle en los siguientes párrafos.

Ventajas ambientales logradas.

El principal “mecanismo” “integrado en el proceso”: el uso de materia prima con bajo contenido en azufre tiene como propósito la reducción primaria de SO_x, con el fin de disminuir las emisiones de SO_x a la atmósfera procedentes de las plantas de negro de carbono.

Efectos cruzados

En lo que respecta a la utilización de materia prima con bajo contenido en azufre, una desulfuración más profunda de la materia prima de negro de carbono, en particular de los residuos de craqueos catalíticos fluidos de las refinerías, daría lugar a inversiones adicionales y aumentaría el uso de energía en las refinerías. Por otra lado, reduciendo el SO_x con una materia prima con bajo contenido en azufre (p. ej. utilizando alquitrán de hulla destilado - CTD), que contiene niveles más altos de precursores de NO_x que los residuos de fluidos catalíticos craqueados, puede dar lugar a un aumento de las emisiones de NO_x. A su vez, con respecto al aumento en la retención de azufre en el producto hay límites en cuanto a la cantidad de azufre en el negro de carbono que los usuarios pueden tolerar.

Datos operativos

Ventajas:

Las emisiones de SO_x se pueden reducir a niveles muy bajos cuando se utiliza materia prima con bajo contenido en azufre. La emisión concreta de SO₂ a la

atmósfera (en kg/tonelada negro de carbono) se puede calcular si se conocen los siguientes parámetros: (1) Cantidad de azufre en la materia prima, (2) Cantidad de materia prima utilizada por tonelada de negro de carbono producida, y (3) Retención de azufre en el producto. La Figura 4.7 muestra la relación entre los niveles de azufre en la materia prima y las emisiones específicas de SO₂ para diferentes supuestos. La mayoría de instalaciones de negro para caucho tienen parámetros operativos comprendidos entre la hipótesis de emisión alta y baja.

Si, además, se conoce la cantidad de gases de combustión proveniente de la combustión de gases de cola (en seco Nm³/tonelada de negro de carbono), se puede calcular la concentración de SO₂ en los gases de combustión. La cantidad de los gases de combustión depende de la cantidad y del poder calorífico de los gases de cola. Una emisión de gases de combustión de 10000 Nm³ (seco)/tonelada de negro de carbono parece ser bastante razonable en la práctica. Basándose en este supuesto, cuando se utiliza una materia prima con un 1% de azufre, se puede esperar que la concentración de emisión de SO₂ se sitúe entre 1550 y 2340 mg/Nm³ a 3% de O₂ en el gas de combustión. Esto se corresponde bien con la cifra de 1400 mg/Nm³ a 10% de O₂ dada en VDI 2580, lo que es igual al valor de 2300 mg/Nm³ a 3% de O₂.

La Figura 4.7 muestra la relación entre el contenido de azufre en la materia prima y la emisión específica de SO₂ para tres hipótesis diferentes. Baja emisión: la retención de azufre es del 50% y la relación entre la materia prima y el producto es de 1,55; Alta emisión: la retención de azufre es del 35% y la relación entre la materia prima y el producto es de 1,80. El promedio de emisión representa valores intermedios. Hay que tener en cuenta que los niveles representados en la Figura 4.7 se obtienen asumiendo que la materia prima secundaria es gas natural. En la producción de calidades especiales de negro de carbono (pigmentos negros de alta superficie), se esperan niveles de emisión más altos.

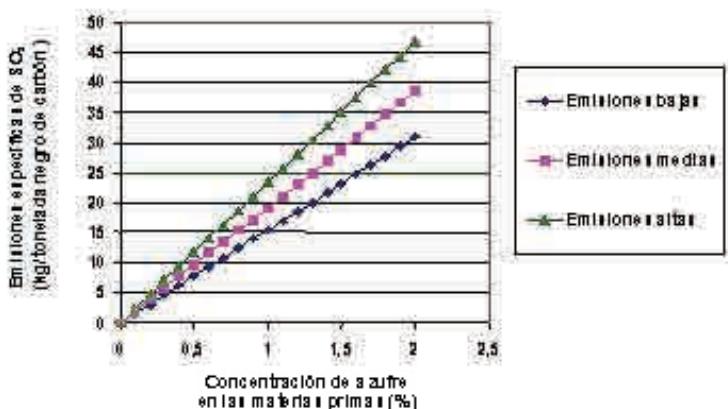


Figura 4.7: Relación entre el nivel de azufre en la materia prima y la emisión específica de SO₂. [47, InfoMil, 2002]

Inconvenientes:

- Es probable que la utilización de materia prima con bajo contenido en azufre dé lugar a un aumento en las distancias de transporte de la materia prima, con la consiguiente contaminación generada por los vehículos de transporte. A partir de un estudio de la evaluación del ciclo de vida (LCA) [47, InfoMil, 2002], quedó claro que el beneficio medioambiental de utilizar materia prima con bajo contenido en azufre es mayor que la carga medioambiental derivada del aumento en el transporte de la materia prima, incluso en distancias largas (intercontinental). Esto justificaría, desde un punto de vista medioambiental, las largas distancias de transporte de la materia prima. Cabe señalar, sin embargo, que los riesgos en el transporte no formaban parte de este estudio de la evaluación del ciclo de vida.
- Algunas materias primas con bajo contenido en azufre (p. ej. alquitrán de hulla destilado – CTD) contienen niveles más altos de precursores de NO_x que los residuos de craqueos catalíticos fluidos (FCCR). Por lo tanto, la reducción de la cantidad de SO_x con una materia prima con bajo contenido en azufre puede dar lugar a un aumento en las emisiones de NO_x. Por otra parte, si se utilizan residuos de craqueo de etileno (ECR) en lugar de FCCR o CTD, no existe esta desventaja.

Para más información sobre desventajas económicas, véase “Economía” más abajo.

Aplicabilidad

El empleo de materia prima con bajo contenido en azufre es posible en todas las plantas de negro de carbono. Sin embargo, hay, por lo general, una penalización económica para las materias primas con bajo contenido en azufre (véase “Economía” más abajo). Para una serie de negros de carbono de alta calidad, el nivel de azufre en el producto debería ser muy bajo. En estos casos, se selecciona materia prima con una cantidad muy baja de azufre. El elevado precio resultante de estos productos se transfiere normalmente al consumidor, que, en estos casos, se decanta antes por la calidad que por el precio.

Economía

A continuación se resumen las principales cuestiones relacionadas con la economía por el uso de materias primas con bajo azufre [47, InfoMil, 2002]:

- en términos de cantidades absolutas, parece que hay suficiente materia prima con bajo contenido en azufre en Europa para abastecer en teoría a la industria de negro de carbono. El cuello de botella es probablemente la cantidad de materia prima con bajo contenido en azufre que está disponible a un precio competitivo;

- hay competidores fuera de la industria de negro de carbono para materia prima con bajo contenido en azufre, principalmente para utilizarla como combustible líquido con bajo contenido en azufre. Estos aumentan la presión con respecto al precio de la materia prima con bajo contenido en azufre;
- por lo general, la materia prima con bajo contenido en azufre tiene un valor en el mercado mayor que la materia prima con alto contenido en azufre. Un análisis finalizado en 1994 señalaba que la diferencia de costes entre materias primas con un 4 y un 2% de azufre era aproximadamente de 30%. En el año 2000, la diferencia de precio medio entre un 3% y 1% por barril en la Costa del Golfo de los EE.UU. era del 27%. En el primer trimestre de 2001, el valor fue del 34%. Hoy en día existen diferencias similares en cuanto al precio;
- el coste de la materia prima representa aproximadamente un 50-60% del coste total de la producción del negro de carbono y por lo tanto, la compra de la materia prima desempeña un papel importante. Sin embargo, la cuestión más importante no es el elevado precio de la materia prima, sino la capacidad de que el aumento del coste de producción repercuta en el consumidor. La mayor parte de las aplicaciones de negros genéricos son indiferentes a los niveles de reducción de azufre, lo que implica poco o ningún valor añadido. Esto dificulta cargar al consumidor el incremento en los precios de producción. En el caso de algunos productos especiales, los niveles de azufre en el producto deben ser muy bajos y en ese caso, el aumento de precio de la materia prima con bajo contenido en azufre necesario, repercuten en el consumidor;
- los precios en el mercado de petróleo han estado sometidos a fluctuaciones extremas. Esto es especialmente cierto en este momento. La ICBA ha declarado que debido a que una parte importante de la producción se basa en contratos a largo plazo con consumidores importantes, las fluctuaciones en los precios (también para la materia prima con alto contenido en azufre) no repercuten siempre (inmediatamente) en el consumidor. Esto supone una visión más equilibrada del punto anterior, pero no cambia la situación real de cada una de las plantas.
- existe la posibilidad de que si se aumenta la demanda de materia prima con bajo contenido en azufre, aumenten los precios;
- el pequeño mercado de materia prima (en cuanto a precio) se demuestra por el hecho de que la industria de negro de carbono europea importa materias primas de los EE.UU.;
- hay una tendencia en la producción de combustibles para automóviles con bajo contenido en azufre, lo cual puede también tener un efecto positivo en la disponibilidad de materia prima con bajo contenido en azufre para la industria de negro de carbono, debido al aumento de la (hidro) desulfuración en las refinerías.

Los aspectos mencionados más arriba muestran que la implicación económica de usar materia prima con bajo contenido en azufre puede ser muy significativa y, en algunos casos, puede superar los márgenes de beneficio de las instalaciones.

Por otra parte, la experiencia de tres plantas operativas comerciales (véase la Tabla 4.15 más arriba) – dos de las cuales producen negros para caucho genéricos casi de forma exclusiva – muestra que, basándose en las condiciones locales, puede ser económicamente viable operar con materia prima con bajo contenido en azufre.

Cabe destacar, sin embargo, que tanto la planta sueca como la neerlandesa tienen un acceso relativamente bueno a materias primas con bajo contenido en azufre disponibles localmente y, debido a las regulaciones medioambientales locales y a otros acuerdos e incentivos locales, estas plantas están, al menos, parcialmente especializadas en la producción del negro de carbono con bajo contenido en azufre. Por lo tanto, estas tres plantas no son representativas de toda la industria europea de negro de carbono, que depende generalmente más de las entregas de materias primas FCC importadas del mercado global.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de SOx a la atmósfera.

Ejemplos de plantas

Tres plantas europeas se han comprometido a utilizar materia prima con bajo contenido en azufre (véase la Tabla 4.15 en la “Descripción”).

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002], y [54, EIPPCB, 2004].

4.4.3 Sistemas para la combustión de gases de cola y recuperación de la energía

Descripción

Los gases de cola contienen cantidades significativas de hidrógeno, monóxido de carbono, metano y etano/acetileno (véase la Tabla 4.8). Estos compuestos pueden ser quemados a dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O) y utilizados para la recuperación de la energía (véase la Sección 4.3.5). Los gases de cola también contienen compuestos de azufre reducido (CS₂, COS y H₂S) y compuestos de nitrógeno (HCN y NH₃), todos ellos son tóxicos y muy olorosos (véase también la Tabla 4.8). Durante la combustión, los compuestos de azufre se convierten en SO₂ que es menos tóxico. Los compuestos de nitrógeno se convierten en N₂ que es inerte y NO_x que es menos tóxico.

Los cuatro tipos de mecanismos, que normalmente se emplean para la combustión de los gases de cola en las instalaciones de producción del negro de carbono, son:

1. Cámaras de combustión para secado de producto;
2. Calderas o instalaciones que combinan calor y energía (CHP);
3. Antorchas;
4. Otras cámaras de combustión térmicas;

Los secadores de producto se utilizan para secar las granzas húmedas de negro de carbono. Hoy en día, parte de los gases de cola se queman para usar el calor. Entre un 15% y un 30% de los gases de cola producidos se pueden quemar en los secadores de producto. Esto reducirá el consumo de combustible (gas natural) adquirido en esa instalación.

Los gases de cola se pueden quemar en una caldera. Algunas veces se añade un combustible complementario debido al alto contenido en humedad y, por lo tanto, un poder calorífico de los gases de cola relativamente bajo ($1,7 - 3,8 \text{ MJ/m}^3$) o para mantener la combustión durante los cortos períodos necesarios para cambios de calidad en la producción del negro de carbono. Se pueden generar vapores a alta presión muy calientes y, por consiguiente, emplearlos en diversas aplicaciones en la planta de negro de carbono. Sin embargo, cuando se quema todo el gas de cola las instalaciones de producción del negro de carbono no encuentran salida para todo el gas generado. Por lo tanto, el vapor restante se exporta a industrias cercanas donde existe mercado o se condensa con refrigeradores de aire o con intercambiadores de calor enfriados con agua. La cogeneración produce simultáneamente electricidad (energía) y vapor recalentado (caliente) a alta presión. La cantidad de vapor producido es inferior a una caldera independiente, debido a la producción de electricidad. La CHP sólo se utiliza cuando los ingresos, que pueden ser obtenidos de la venta de electricidad, justifican la inversión en una instalación CHP.

Las antorchas también se pueden utilizar para quemar el gas de cola sin recuperación de energía tal y como lo hacen los sistemas ya mencionados. Por lo tanto, sólo se utilizaría para facilitar la eliminación de gas de cola en exceso superior a las necesidades energéticas de la planta. Las antorchas en la industria de negro de carbono son diferentes en cuanto a diseño si se las compara con las de la industria petrolera (p. ej. refinerías), debido al poder calorífico menor del gas de cola. En una instalación de negro de carbono el diámetro de la antorcha se aumenta con el fin de disminuir la velocidad del flujo de gas que entra en contacto con la llama. Esta disminución en la velocidad del gas de cola aumenta la estabilidad a la llama y el tiempo de contacto entre la llama y el gas de cola. Para asegurar la estabilidad a la llama de las instalaciones de negro de carbono, se coloca una protección alrededor de la punta de la llama. Además, se sabe que las antor-

chas de las instalaciones de producción del negro de carbono emiten menos humos y no necesitan tuberías de vapor o ventiladores de aire. Además, están diseñadas para minimizar la generación de NOx. Por último, se sabe que las antorchas de los gases de cola en las instalaciones de negro de carbono no tienen que ser tan altas como las antorchas de los hidrocarburos ya que hay menos calor por radiación.

Aunque la función principal de otras cámaras de combustión térmicas y antorchas es quemar el gas de cola, las eficiencias, los costes y los diseños son diferentes. Una antorcha es un diseño simple donde se produce una llama (expuesta a la atmósfera) al final de un conducto abierto, mientras que la llama de una cámara de combustión térmica está dentro de una cámara de combustión. Debido a que la llama está encerrada, la temperatura y el tiempo que el gas de cola está en contacto con la llama están controlados. La temperatura de una cámara de combustión térmica varía entre 650 a 1000 °C o más. Una desventaja de las altas temperaturas operativas y de los períodos de retención más largos es el aumento de la producción de NOx térmico. Además de la cámara de combustión, se necesita un sistema de gestión del quemador para gas natural y un ventilador de aire. Las cámaras de combustión térmicas son capaces de alcanzar eficiencias de combustión similares a los secaderos de producto, calderas o instalaciones CHP. Normalmente las cámaras de combustión térmicas, al igual que las antorchas, se podrían utilizar sólo para facilitar la eliminación del excedente de gas de cola superior a las necesidades energéticas de la planta.

Aunque puede que no sea directamente aplicable a todas las plantas de negro de carbono, aquí también se hace referencia a la información y a los datos incluidos en los siguientes documentos:

- Directiva 2004/8/CE del Consejo, de febrero de 2004, sobre el fomento de la cogeneración basado en una demanda útil de calor en el mercado interno de la energía.
- BREF sobre los Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

Las propiedades tóxicas y olorosas de los gases de cola se pueden eliminar de forma considerable mediante la combustión de los gases de cola reduciéndose así el impacto de la producción del negro de carbono en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Dado que el poder calorífico total de los gases de cola es bajo y se producen grandes volúmenes de gases de cola, las plantas de negro de carbono suelen utilizar sólo una parte de la energía disponible. Si el cliente externo de energía no está disponible, el excedente de gas de cola ha de quemarse en antorchas sin la recu-

peración del calor o bien purgarse, o el vapor generado en las calderas debe condensarse y por tanto se pierde la energía (véase la "Descripción" arriba y los "Datos operativos" a continuación).

En comparación con la opción de purgado del gas de cola, los siguientes efectos cruzados también se aplican en esta técnica: a) el empleo de cierta cantidad de combustible de reserva (gas natural) y b) el aumento, térmicamente inducido, de las emisiones de NOx.

Datos operativos

Ventajas:

La recuperación de la energía generada por el gas de cola podría ser muy beneficiosa para la planta de negro de carbono y permitiría utilizar la energía producida, ya sea eléctrica o térmica. La energía potencial que se puede recuperar depende del poder calorífico de los gases de cola y varía entre 17 y 30 GJ/tonelada de negro de carbono producido. El resto de energía en exceso de las plantas de negro de carbono podría venderse a un cliente externo suponiendo que exista un mercado. Se espera que las emisiones de NOx de antorchas sean inferiores a las emisiones de NOx provenientes de las cámaras de combustión térmicas /calderas, debido a la baja producción de NOx térmico de la antorcha – véase también al documento BREF sobre la Industria química orgánica de gran volumen de producción (LVOC).

Inconvenientes:

Las plantas que recuperan la energía de los gases de cola requieren o consumen sólo una parte de la energía generada (vapor/electricidad). Si se encuentra un cliente externo se puede solucionar el problema. Sin embargo, encontrar un cliente externo para vapor/electricidad es, a menudo, difícil y los costes de las instalaciones CHP son grandes.

Aplicabilidad

La utilización del gas de cola en secaderos de grana ha demostrado ser la aplicación principal en la industria de negro de carbono. La mayoría de plantas de producción del negro de carbono deberían ser técnicamente capaces de instalar una caldera o una instalación CHP y así recuperar y utilizar la energía generada. Las calderas y/o las instalaciones CHP se consideran fiables hasta cierto punto. La fiabilidad de las calderas es mucho mayor que las instalaciones CHP debido a que su funcionamiento es más simple. Si todos los gases de cola se queman, se genera un exceso de calor y/o energía. En ese caso, allí donde existe un mercado local se requieren posibilidades económicas para vender o reutilizar el exceso de vapor y energía. Las antorchas y las cámaras de combustión térmicas también se aplican generalmente en la industria de negro de carbono.

La Tabla 4.16 muestra el número de plantas en Europa y en los EE.UU. que están equipadas con calderas, instalaciones CHP, antorchas, cámara de combustión térmica o una combinación de estos sistemas de combustión. En la Tabla 4.17 y la Tabla 4.18 se muestra una especificación más detallada. De estas tablas se desprende que hay grandes diferencias entre la situación en los EE.UU. y en Europa. En los EE.UU. dominan las antorchas y las cámaras de combustión térmicas, mientras que en Europa las CHP y las calderas predominan. Esto probablemente se debe al precio de la energía históricamente más alto en Europa que hizo que las inversiones en recuperación de energía fueran más atractivas en el pasado. Esta misma situación se produce hoy en día. En los EE.UU. se han centrado principalmente en reducir las emisiones tóxicas y olorosas del gas de cola. Desde esta perspectiva, las antorchas y las cámaras de combustión térmicas son más atractivas en términos económicos.

La Tabla 4.16 muestra los sistemas de control de la combustión del gas de cola (excluyendo secadores de producto) en Europa y en los EE.UU. La mayor parte de las plantas en Europa utilizan la combinación de sistemas.

Sistema de control	Europa	EE.UU.	Total
Caldera	10	3	13
Combinación calor y energía (CHP)	13	-	13
Antorcha	7	8	15
Cámara de combustión térmica	1	8	9
Sin control	1	3	4
Venta gas de cola	2	-	2
No disponible (desconocido)	4	2	6

Tabla 4.16: Sistemas de control de la combustión del gas de cola en Europa y en EE.UU. [47, InfoMil, 2002]

A su vez, la Tabla 4.17 muestra un resumen de los sistemas de combustión de gases de cola en plantas de negro de carbono en Europa (excluyendo Rusia).

Ubicación (País)	Proceso	Sistema de combustión de gases de cola
Rozenburg (Países Bajos)	Negro de horno	CHP y calderas
Berre Létang (Francia)	Negro de horno	CHP y antorcha
Stanlow (Reino Unido)	Negro de horno	CHP y antorcha
Puerto de Zierbena (España)	Negro de horno	Caldera y antorcha
Ravenna (Italia)	Negro de horno	CHP y antorcha
Valasske-Mezirici (República Checa)	Negro de horno	Venta gas de cola
Lillebonne (Francia)	Negro de horno	Caldera y antorcha
Avonmouth (Reino Unido)	Negro horno/térmico	CHP
Hannover (Alemania)	Negro de horno	CHP
Santander (España)	Negro de horno	Venta gas de cola
S. Martino di Trecate (Italia)	Negro de horno	CHP y cámara de combustión
Tiszaújvaros (Hungría)	Negro de horno	Caldera
Botlek (Países Bajos)	Negro de horno	CHP y caldera
Malmö (Suecia)	Negro de horno	CHP y caldera
Ravenna (Italia)	Negro de horno	CHP y caldera
Hürth-Kalscheuren (Alemania)	Negro horno/gas/humo	CHP y antorcha
Sines (Portugal)	Negro de horno	Caldera y purga
Ambès (Francia)	Negro de horno	Caldera
Jaslo (Polonia)	Negro de horno	CHP y caldera
Dortmund (Alemania)	Negro horno/gas	CHP y antorcha
Cutina (Croacia)	Negro de horno	No disponible (desconocido)
Gliwice (Polonia)	Negro de horno	No disponible (desconocido)
Pitesti (Rumania)	Negro de horno	No disponible (desconocido)
Willebroek (Bélgica)	(*)	No disponible (desconocido)

(*) Proceso especial para la producción del negro de carbono para aplicaciones especiales (p. ej. baterías, electrónica)

Tabla 4.17: Resumen de los sistemas de combustión de gas de cola en las plantas de negro de carbono en Europa [47, InfoMil, 2002]

La Tabla 4.18 muestra un resumen de los sistemas de combustión en plantas de negro de carbono en los EE.UU.

Ubicación (Estado)	Proceso	Sistema combustión gas de cola
Canal (LA)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
Ville Platte (LA)	Negro de horno	Antorcha
Pampa (TX)	Negro de horno	Ninguno
Ohio River (WV)	Negro de horno	Antorcha
Marshall (WV)	Negro de horno	Ninguno
North Bend (LA)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
El Dorado (AR)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
Hickock (KS)	Negro de horno	Ninguno
Ponca City (OK)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
Phenix City (AL)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
Sunray (TX)	Negro de horno	Antorcha
Ivanhoe (LA)	Negro de horno	Antorcha
Aransas Pass (TX)	Negro de horno	Antorcha
Belpre (OH)	Negro de horno	Antorcha/Cámara de combustión térmica
Borger (TX)	Negro de hor- no/térmico	Caldera
Echo (TX)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica/caldera
Baytown (TX)	Negro de horno	Antorcha
Addis (LA)	Negro de horno	Antorcha
Big Spring (TX)	Negro de horno	Cámara de combustión térmica
Borger (TX)	Negro de horno	Caldera
Baytown (TX)	Negro de acetileno	No disponible (desconocido)
Los Ángeles (CA)	Negro de humo	No disponible (desconocido)

Tabla 4.18: Resumen de los sistemas de combustión de gas de cola en plantas de negro de carbono en los EE.UU. [47, InfoMil, 2002]

Economía

La viabilidad económica de un sistema CHP depende de los costes de electricidad local y del precio que se puede obtener del exceso de electricidad. La viabilidad económica de una caldera depende de la necesidad de vapor en la planta y de los ingresos que se pueden obtener por la venta del vapor.

Por lo general, los costes de inversión de una caldera que produce vapor a alta presión sobrecalentado (100 bar, 530 °C) varía entre 115000 euros/tonelada de vapor/hora (100 toneladas por hora de instalación) y 70000 euros/ tonelada de

vapor/hora (200 toneladas por hora) [47, InfoMil, 2002]. En la industria de negro de carbono, la unidad normalmente estará en el intervalo de 100 toneladas por hora como máximo, que se traduciría en una inversión de 11,5 millones de euros. Esto se corresponde con la cifra mostrada en la Tabla 4.19 para la industria de negro de carbono.

La Tabla 4.19 muestra el coste de inversión bruta en euros para antorchas, incineradores, calderas y CHP en la industria de negro de carbono de acuerdo con lo señalado por la ICBA.

Tipo de sistema de combustión	Coste inversión bruta (euros)
Antorcha	0,5 – 1,5 millones
Incinerador	5 – 15 millones
Caldera	10 – 15 millones
Combinado de calor y energía	15 – 25 millones

Supuestos: Planta de tamaño típico 75 kt de producción de negro de carbono al año; coste total de construcción incluyendo ingeniería, instalación y equipamiento adicional (chimenea, controles, cimentación, etc.); excluido sistema de transporte del gas de cola hasta los sistemas de combustión.

Tabla 4.19: Coste de inversión bruta para antorchas, incineradores, calderas y CHP en la industria de negro de carbono. [47, InfoMil, 2002]

Impulsores de la implementación

Los principales incentivos para la combustión del gas de cola son la recuperación de la energía y la reducción de emisiones tóxicas y olorosas a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Hay 24 plantas de negro de carbono en Europa (excluyendo las de Rusia) y 22 plantas en los EE.UU. Para más información, véase “Aplicabilidad” más arriba.

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [86, El Consejo de la UE, 2004].

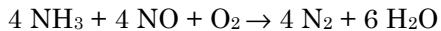
4.4.4 Reducción no catalítica selectiva (SNCR)

Descripción

Las emisiones de NOx se pueden controlar bien durante el proceso de combustión o se pueden tratar mediante tecnologías de “final de proceso”. El control de las emisiones de NOx durante la combustión queda descrito en la Sección 4.4.1. Las tecnologías de “final de proceso” disponibles comercialmente para reducir las emisiones de NOx, son reducciones selectivas no catalíticas (SNCR) y reducciones catalíticas selectivas (SCR). Tanto la SNCR como la SCR se basan en el mismo mecanismo. La SCR difiere de la SNCR en que utiliza un catalizador.

En la Sección 4.4.5 se describe con más detalle el proceso SCR y esta sección se centra en el proceso de SNCR.

La SNCR es un proceso comercialmente disponible para la reducción de emisiones de NO_x. En el proceso de SNCR, el amoniaco (NH₃) se utiliza como producto químico para reducir las emisiones de NO_x. La reacción básica entre el NH₃ y el NO_x se muestra más abajo.



La reacción química mencionada es rápida, normalmente tarda menos de 0,1 segundos. Sin embargo, en la práctica son necesarios períodos de residencia mayores (hasta segundos). El intervalo de temperaturas, en el que tiene lugar la reacción, se denomina ventana de temperatura. El NH₃ reacciona más efectivamente con NO_x entre 850 y 1150 °C. Si la temperatura es demasiado elevada, una reacción competitiva genera NO_x no deseado. Si la temperatura es demasiado baja, disminuye la eficacia en la reducción de NO_x y puede producirse una emisión residual de amoniaco (emisión de NH₃).

El NH₃ se puede introducir en el gas de combustión tanto por inyección directa del amoniaco gaseoso como por inyección de una solución acuosa. En el primer caso, el amoniaco en estado líquido anhídrico se convierte en amoniaco gaseoso en un evaporador y, a continuación, se inyecta con un gas portador (vapor de baja presión o aire comprimido) en el flujo del gas de combustión. Si se elige el método de inyección de una solución acuosa, las soluciones comúnmente utilizadas son el hidróxido amónico (NH₄OH) o la urea (CO(NH₂)₂).

Las inyecciones de amoniaco gaseoso y de hidróxido amónico tienen temperaturas de reacción óptimas de 950 – 1050 °C, inferiores en comparación a cuando se inyecta urea 1000 – 1150 °C. Se sabe que una buena mezcla de reactivos y NO_x en los gases de combustión a una temperatura óptima es fundamental para alcanzar una elevada reducción de NO_x (50 – 80%). Con el fin de conseguir la temperatura óptima y de compensar las fluctuaciones en la temperatura, se colocan varios puntos de inyección y se instalan registros de temperatura a diferentes niveles.

Aquí también se hace referencia, en concreto, a la información incluida en el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

La reducción selectiva no catalítica (SNCR) es una técnica de “final de proceso” para la reducción de emisiones de NO_x a la atmósfera.

Efectos cruzados

La SNCR se relaciona con cierta cantidad de emisión residual de amoniaco cuyo control es más difícil durante periodos en los que se cambia la calidad del negro de carbono y durante otros cambios operativos (p. ej. cambio en el flujo de gas de cola). Además, por debajo de 280 °C, la emisión residual de amoniaco formará depósitos de sales en el gas de combustión causando una emisión de partículas de bisulfato amónico y corrosión. Estos depósitos se podrían evitar aumentando la temperatura de funcionamiento por encima de los 280 °C, lo que, sin embargo, podría dar lugar a una pérdida de entre un 7 y un 10% de la eficacia de la caldera. Véanse también los inconvenientes en el apartado “Datos operativos”.

Datos operativos

Ventajas: En las centrales eléctricas se aseguran unos niveles de reducción de NOx del 50 al el 80%. En la industria de negro de carbono se han obtenido rendimientos en torno al 60% (véase también “Ejemplos de plantas” más abajo) dando que se observaron niveles de NOx relativamente altos [47, InfoMil, 2002]. La SNCR es un proceso atractivo teniendo en cuenta que no se necesita catalizador (lo que se traduce en un capital menor) tal y como ocurre con la reducción catalítica selectiva (SCR).

Inconvenientes: La SNCR está asociada a cierta cantidad de emisiones residuales de amoniaco. La experiencia industrial generalizada demuestra que en condiciones estables, esta emisión residual puede mantenerse por debajo de 15 ppmv en el intervalo normal de funcionamiento de la reducción de NOx. La experiencia en la industria de negro de carbono ha demostrado que el control de la emisión residual de amoniaco es más complicada durante los períodos de cambio de calidad de negro de carbono y en otros cambios operativos (p. ej. cambio en el flujo de gas de cola).

Además, por debajo de 280 °C y en presencia de SOx, la emisión residual de amoniaco puede formar depósitos de sales (véase “Efectos cruzados” más arriba).

A continuación se resumen varias soluciones para hacer frente al problema de los depósitos:

- mantener el contenido de amoniaco por debajo de 5 ppmv en la salida de la zona de reacción;
- mantener la temperatura del gas de combustión por encima de 280°C;
- ajustar el equipo para evitar obstrucciones y aumentar la frecuencia de limpieza.

Una estrategia fiable consiste en mantener la temperatura de los gases de combustión por encima de 280 °C. Inevitablemente, esto originará una pérdida de eficacia en la caldera de entre 7 – 10%. Esto, a su vez, supone una presión im-

portante en la economía y en los efectos cruzados de la técnica de la SNCR – véase “Economía” a continuación [47, InfoMil, 2002].

La evaporación y el calentamiento de la solución de amoniaco, desde temperatura ambiente hasta cerca de 1100 °C, requieren el calor proporcionado por los gases de combustión. Esto reduce la eficacia de la caldera en poco más del 1%. [47, InfoMil, 2002].

Un buen funcionamiento de un sistema de SNCR requiere un control continuo del amoniaco y del NOx para intentar evitar cualquier emisión residual importante de amoniaco y para mantener los niveles de conversión de NOx altos. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que los sistemas de medición continua para NOx y amoniaco, que se aplican con éxito en centrales eléctricas comerciales, tienen poca fiabilidad en plantas de negro de carbono. Esto se debe, en parte, a los depósitos de sal en los tubos que conducen a la parte frontal de detección de los sistemas de medición y, en parte, al alto contenido de agua en los gases de combustión (véase “Ejemplos de plantas” más abajo).

El almacenamiento y la utilización de amoniaco gaseoso o licuado suponen un aumento del riesgo para la seguridad. La dificultad y los costes que conllevan la manipulación y el almacenamiento de amoniaco de acuerdo con normas de seguridad que existen en muchos países, hace que sea más favorable utilizar soluciones acuosas de amoniaco o de otros productos químicos, tales como soluciones de urea. Sin embargo, la utilización de urea puede dar lugar a la formación de óxido nitroso (N_2O) como subproducto. El óxido nitroso es un gas de efecto invernadero y su formación podría tener un impacto negativo en el comportamiento medioambiental general de la SNCR.

Debido al gran número de inconvenientes asociados con la aplicación de la SNCR, se puede concluir que la SNCR es una técnica que se debería tener en cuenta pero con precaución. En algunos casos los inconvenientes podrían superar a las ventajas que ofrece esta técnica [47, InfoMil, 2002].

Información operativa sobre la aplicación de la SNCR en una planta de negro de carbono en Suecia:

- en 1995 se instaló en un sistema CHP calentado con gas de cola. Los antecedentes para la instalación fueron los niveles de emisión de NOx inesperadamente altos, debidos, con toda probabilidad, a la materia prima utilizada. En condiciones operativas óptimas, es decir, un funcionamiento continuo de la producción del negro de carbono y del sistema CHP, se puede conseguir una reducción de NOx superior al 70%. [47, InfoMil, 2002]. Sin embargo, después de cada cambio de calidad hay un cambio en la composición de gas de cola y, por lo tanto, un cambio en la reducción de NOx, hasta que las condiciones óp-

timas de operación se vuelven a alcanzar. Por tanto, las condiciones permitidas exigen una reducción media de NOx del 60% como promedio anual. Además, el permiso requiere que la emisión residual de amoniaco sea inferior a 15 ppmv como promedio mensual (al 1,5% de O₂).

- en 1995, se instaló una planta de control para el NOx y el NH₃. Funciona mediante extracción continua desde la chimenea en conductos calientes (200 °C), utilizando fotometría infrarroja en gas húmedo para el análisis. En principio, tiene un límite de detección bajo y una alta precisión. Este es todavía equipamiento “moderno” para instalaciones energéticas. Sin embargo, se demostró que el equipo de medición no facilitaba los datos de forma tan rápida y tan fiable como se requería para garantizar un control eficiente y rápido de la inyección de amoniaco. Los problemas específicos que se encontraron fueron: el alto contenido de agua en los gases de combustión, lo que interfiere en la medición de NOx, y la sedimentación del bisulfato amónico en los conductos desde la chimenea hasta el analizador interfiriendo así en las mediciones de amoniaco. Estos problemas parecen ser específicos de la industria de negro de carbono. Hasta ahora, los proveedores de los equipos de medición no han sido capaces de solventar el problema con el equipo actual. La instalación ha tratado de resolver sus problemas de control.
- la instalación también ha experimentado serios problemas con los depósitos de sal en los intercambiadores de calor. Esto ha provocado la pérdida de la eficacia de las calderas. Además, en combinación con el frecuente cruce del punto de condensación durante el arranque y la parada y los cambios de calidad, también se han producido serios problemas de corrosión en los intercambiadores de calor. Cabría destacar que los problemas han ocurrido en la zona del intercambiador de calor donde la temperatura estaba por debajo de 280 °C. La instalación no puede modificar el diseño de los intercambiadores de calor ya que la caldera fue inicialmente diseñada para optimizar la recuperación de energía.

Aplicabilidad

La SNCR se puede aplicar, en principio, cuando la ventana de temperaturas está disponible en el intervalo de 850 a 1150 °C. En la industria de negro de carbono, esta ventana ocurre en el reactor de negro de carbono y en el sistema de combustión de gas de cola o después del mismo.

La aplicación de la SNCR no es posible o útil en el reactor por las siguientes razones:

- el sistema de SNCR dificulta el proceso de producción del negro de carbono. Es de esperar que la inyección de amoniaco interfiera en las características del negro de carbono y tenga un impacto negativo en la calidad del producto.

- las altas velocidades del gas en el reactor (hasta 450 m/s) hacen que el tiempo de residencia de los gases en el reactor sea demasiado bajo para permitir ninguna reacción significativa entre NH₃ y NOx.
- además de esto, el nivel de NOx en los gases que provienen del reactor es relativamente bajo. La mayor parte del NOx que proviene de las plantas de negro de carbono es NOx térmico y NOx combustible formado durante la combustión del gas de cola en los sistemas de combustión dedicados. Por tanto, no sería útil centrarse en la reducción de NOx en el reactor de negro de carbono.

Por lo tanto, el único lugar que queda para implementar el sistema de SNCR en las instalaciones de negro de carbono es justo en los sistemas de combustión de los gases de cola o después de los mismos (p. ej. caldera o cámara de combustión térmica).

Los sistemas de SNCR funcionan mejor cuando se puede acceder de forma sencilla y continuada a la ventana de temperaturas requerida. Por lo tanto, unas condiciones de operación estables benefician el funcionamiento. Cuando las condiciones de operación no son estables, la emisión residual de amoniaco (emisión excesiva de amoniaco) o el tratamiento inadecuado de NOx, puede generar un aumento significativo de la emisión de NOx. En una planta de negro de carbono, las condiciones de operación no son siempre estables, con cambios frecuentes de calidad y cambios en el flujo del gas de cola debido a los cambios en la demanda del secador. Los cambios de calidad pueden ocurrir más de veinte veces al mes por reactor para una planta de negro para caucho estándar y se necesitan normalmente entre 0,5 y 4 horas para alcanzar un funcionamiento del reactor y una composición de gas de cola estables.

Este periodo puede ser mayor para pigmentos y calidades especiales de caucho. Un cambio en la demanda del secador está también relacionado generalmente con la calidad producida. Durante estos cambios, la variación de flujo y de poder calorífico del gas de cola influye en la distribución de temperatura en el sistema de combustión y después del mismo. Esto puede generar un empeoramiento del funcionamiento de la SNCR hasta que se alcanza un nuevo estado estable.

El funcionamiento de la SNCR se puede controlar on line a través de la medición continua de la temperatura en la zona de inyección y de la emisión residual de amoniaco y NOx en la chimenea. Si los parámetros superan los niveles programados, se llevan a cabo medidas correctivas de forma automática. Estas medidas pueden consistir en un cambio en la configuración de la inyección y en un aumento o disminución de la inyección de amoniaco. Este método es normalmente suficiente para controlar las fluctuaciones menores en las condiciones operativas. Los cambios en las condiciones de combustión durante y después del cambio de calidad pueden requerir un análisis más a fondo de los datos de control. Po-

dría ser beneficioso trabajar con programas de inyección de amoniaco por defecto para cada tipo de calidad. Cabe destacar que el control de NH₃ y NOx en el gas de combustión de las plantas de negro de carbono es complicado debido a la presencia de sulfato amónico y debido al alto contenido de agua en los gases de combustión. Aunque esto no influye directamente en el funcionamiento o en la aplicabilidad de la SNCR, pone en peligro el control adecuado del funcionamiento de la SNCR.

La SNCR sólo está instalada en una planta en la UE; la ICBA considera que no se ha demostrado que esta técnica tenga éxito.

En el párrafo “Ejemplos de plantas” se ofrece más información sobre este sistema.

Economía

Caso sueco sin valorar la energía:

Basado en el informe medioambiental anual de la planta sueca (descrita en “Ejemplo de plantas” más abajo), en los datos económicos y en la metodología neerlandesa de coste- efectividad, para esta planta se puede estimar una relación coste- efectividad de 0,84 a 0,91 euros de reducción por kilogramo de NOx.

Esto también implica el coste debido a la depreciación anticipada de los equipos de medición e intercambiadores de calor antiguos y la depreciación “normal” de los equipos de medición e intercambiadores de calor nuevos.

No obstante, a la hora de valorar las cifras, mencionadas anteriormente, se deberían tener en cuenta los siguientes aspectos:

- no se valoraron los costes asociados con una reducción en la eficacia de la caldera (véase la valoración más abajo);
- los niveles iniciales de NOx de la planta sueca eran elevados, lo que genera unas cifras coste-efectividad relativamente bajas. Las cifras podrían ser más altas en instalaciones con un valor inicial de NOx más bajo;
- los niveles de azufre en la materia prima de esta planta son bajos. En aplicaciones con niveles mayores de azufre, hay que prestar más atención a la formación de depósitos de bisulfato amónico, dando lugar a inspecciones y mantenimiento más frecuentes y, en casos extremos, a la sustitución más frecuente de los equipos.

Costes de la reducción de la eficacia de la caldera (general):

La disminución de la eficiencia de la caldera puede representar un factor significativo del coste. Cabe suponer que la eficiencia de la caldera se reduce debido a que los gases de combustión no deberían ser enfriados a temperaturas por debajo de los 280 °C, para evitar posibles problemas con los depósitos de bisulfato amó-

nico. Las aplicaciones normales con alto contenido de azufre sin inyección de amoniaco podrían recuperar el calor de los gases de combustión en torno a 180 °C. Esos 100 °C de diferencia representan un poder calorífico significativo. Por norma general, cada 10 – 15 °C representa una eficiencia de la caldera del 1%.

Además, la evaporación y el calentamiento de la solución acuosa de amoniaco también reduce la eficiencia de la caldera en cerca de un 1%. Por lo general, se podría esperar una reducción de un 10% en la eficiencia de la caldera cuando se instala el sistema SNCR y cuando se adopta una estrategia de temperatura con respecto al bisulfato amónico (véanse los inconvenientes en “Datos operativos”).

Para un promedio de recuperación de la energía de 12 GJ/tonelada de negro de carbono, la pérdida de eficacia podría representar 1,2 GJ/tonelada de negro de carbono. La pérdida de eficacia se puede valorar asumiendo que la pérdida de energía se reemplaza con, por ejemplo, gas natural. En ese caso, se puede calcular un coste extra de {1,2 GJ/tonelada de negro de carbono} x { 5 euros por GJ (precio del gas natural)} = 6 euros por tonelada de negro de carbono. Esto se corresponde a una reducción extra de 0,82 euros por kg de NOx. Si esta pérdida de energía teórica se proyecta en el caso sueco (véase párrafo “Ejemplo de plantas” más abajo), se puede calcular una reducción de alrededor de 1,7 euros por kg de NOx.

Sin embargo, existen ciertos inconvenientes para el cálculo de los costes por la pérdida de energía:

- muchas plantas de negro de carbono no enfrián normalmente sus gases de combustión por debajo de 180 °C. También se encuentran valores entre 200 y 230 °C. En tal caso, la correspondiente pérdida de energía es menor;
- el cálculo sólo tiene sentido si la energía perdida se vende normalmente o si tuviera que ser reemplazada por otra fuente de energía;
- la pérdida de energía tiene lugar en el extremo inferior del contenido en calor del gas de combustión. Esto es normalmente el intervalo de menor valor financiero;
- se podría debatir con qué fuente debería sustituirse la energía perdida. Esta puede ser gas natural, también vapor, calefacción centralizada etc.

Para continuar, los 0,82 euros por kg de NOx deberían representar un valor real en el peor de los casos en el que se produce pérdida de energía.

Para llevar a cabo un cálculo de costes más realista de la pérdida de energía, se necesita tener en cuenta la situación local como punto de referencia.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de NOx a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Desde 1985, la técnica de la SNCR se ha ido implantando en varios sectores industriales como, por ejemplo, en las industrias energética y química. La mayoría de las aplicaciones se refieren a plantas de combustión de gas natural (bajo contenido en azufre y poco polvo), pero hay también muchas aplicaciones de mucho polvo y alto contenido en azufre provenientes de las industrias del carbón y de las refinerías de combustibles de líquidos pesados, procedentes de incineradores de residuos municipales y provenientes de las industrias del vidrio y del cemento [47, InfoMil, 2002]. De acuerdo con los datos de los que dispone la ICBA, en la industria de negro de carbono de todo el mundo sólo se ha instalado el sistema de SNCR en una planta en Malmö, Suecia, con una tasa de producción de aproximadamente 40.000 toneladas de negro de carbono al año para la industria del caucho.

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.5 Reducción Catalítica Selectiva (SCR)

Descripción

La reducción catalítica selectiva (SCR) es un proceso disponible comercialmente para la reducción de emisiones de NO_x. En el método de SCR, la concentración de NO_x en el gas de combustión se reduce mediante inyección de amoniaco (NH₃) en presencia de un catalizador (véase el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

En una planta de negro de carbono, las condiciones de operación no son siempre estables, con frecuentes cambios de calidad y modificaciones en el flujo del gas de cola debido a cambios en la demanda del secador. Durante estos cambios, la variación de flujo y de poder calorífico del gas de cola influye en la distribución de temperaturas en el sistema de combustión y después del mismo. Esto puede generar un empeoramiento del funcionamiento de la técnica de SCR hasta que se alcanza un nuevo estado estable.

Aquí se hace referencia también a la información y a los datos incluidos en el BREF sobre los Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

La reducción catalítica selectiva (SCR) es una técnica de “final de proceso” aplicada para reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera.

Efectos cruzados

El aumento de la carga de polvo (p. ej. durante la rotura de una manga del filtro de producto principal) debería tenerse en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de catalizador. La técnica de SCR está asociada a cierta cantidad de residuo de amoniaco cuyo control es más difícil durante períodos de cambios de calidad de negro de carbono y otros cambios operativos (p. ej. cambio de flujo del gas de cola). Además, por debajo de 280 °C y en presencia de SOx el residuo de amoniaco se puede depositar en forma de sales.

Datos operativos

Ventajas:

La eficacia en la reducción de NOx entre un 75 y un 95% se lleva a cabo en varios sectores industriales, tales como la industria energética y la industria del vidrio. Esto también incluye aplicaciones de mucho polvo y con alto contenido de azufre (véase “Ejemplo de plantas” a continuación). Sin embargo, de acuerdo con los datos disponibles actualmente no hay experiencia de que se haya utilizado el proceso SCR a escala industrial en la industria de negro de carbono. La reducción real de NOx depende de la concentración inicial de NOx, la temperatura y el número de capas de catalizador, el mínimo nivel de residuo de NOx obtenido, limitado en la práctica por el riesgo de amoniaco sin reaccionar, y las concentraciones de emisión de amoniaco permitidas.

Inconvenientes:

- aunque el gas de combustión proveniente de los sistemas de combustión del gas de cola en las plantas de negro de carbono normalmente contiene hasta un máximo de cerca de 35 mg/Nm³ de polvo, se puede esperar un aumento temporal de la carga de polvo hasta de 1000 mg/Nm³ durante la rotura de una manga del filtro de producto principal. Esto se debe tener en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de catalizador. Bien se selecciona un catalizador de SCR tipo placa para mucho polvo (con un área específica inferior, pero también una caída de presión menor) o un catalizador de SCR, con estructura de panal para poco polvo con filtrado de polvo en las etapas iniciales o con un sistema de SCR de desviación durante el fallo del filtro. Para las aplicaciones con mucho polvo se pueden necesitar “ventiladores” adicionales;
- La técnica SCR está asociada a una cierta cantidad de emisión residual de amoniaco. La experiencia industrial generalizada demuestra que, en condiciones estables, este residuo se puede mantener por debajo de 15 ppmv dentro del intervalo normal de reducción de NOx. En la industria de negro de carbono se prevé que el control de la emisión residual de amoniaco sea más difícil durante los períodos de cambios de calidad de negro de carbono y otros cambios operativos (p. ej. cambio de flujo del gas de cola);
- además, por debajo de 280 °C y en presencia de SOx, se pueden producir depósitos de bisulfato amónico (NH_4HSO_4) en el catalizador y en el equipo

posterior, dando lugar a la desactivación del catalizador y a una posible disminución de la eficacia de la caldera. Esto tendrá un efecto negativo en la vida útil del catalizador. Véase también la Sección 4.4.4 para obtener más detalles sobre los aspectos específicos de la deposición del bisulfato amónico y las medidas preventivas.

- un buen funcionamiento del sistema SCR requiere un control (continuo o intermitente) del amoniaco y el NO_x.
- en muchos países, se aplican regulaciones estrictas sobre el transporte y la manipulación, incluso en la descarga, de amoniaco gaseoso y licuado, debido a un aumento de los riesgos para la seguridad. La dificultad y los costes que conllevan la manipulación y el almacenamiento de acuerdo con las regulaciones en materia de seguridad favorecen la utilización de soluciones de amoniaco (25% en agua).

Aplicabilidad

La técnica SCR se puede aplicar, en principio, si se consigue una ventana de temperaturas en el intervalo de 270 a 430 °C (o 100 – 150 °C para aplicaciones de carbón activo). En la industria de negro de carbono, esta ventana se da en los intercambiadores de calor de los gases de cola (precalentadores del aire del horno y calderas de recuperación de calor) y después de los sistemas de combustión del gas de cola. Hay varias razones por las que la aplicación de SCR no es posible o útil en los intercambiadores de calor de los gases de cola:

- el nivel de NO_x, en los gases que provienen del reactor, es relativamente bajo. La mayor parte del NO_x de las plantas de negro de carbono es NO_x térmico y NO_x combustible generado durante la combustión del gas de cola en sistemas de combustión dedicados. Además, no resultaría eficaz centrarse en la reducción de NO_x del gas de cola.
- la zona de temperatura no coincide con el intervalo de temperatura disponible del gas de cola. Esto significa que se necesita un templado o un calentamiento adicional, o bien que los intercambiadores de calor existentes deban estar separados.
- cabe esperar que la técnica SCR interfiera con el funcionamiento de una planta (caída de la presión, impacto negativo en el producto) y viceversa (obstrucción del SCR, corrosión del catalizador).

Por lo tanto, el único lugar donde se puede aplicar la técnica de SCR en las plantas de negro de carbono es después de los sistemas de combustión (es decir, la caldera o la cámara de combustión térmica) del gas de cola [47, InfoMil, 2002].

Los principales factores, que determinan la elección del catalizador y su configuración, son la temperatura del gas, el contenido en azufre y la carga de polvo en etapas anteriores. Podría haber restricciones respecto a la deposición de bisulfato amónico. Además, se ha observado que la temperatura óptima de proceso para

la SCR se puede ajustar con la caldera. Sin embargo, en muchos casos esto origina pérdidas de eficiencia de la caldera.

No es factible la instalación de una SCR después de una antorcha debido a la combustión al aire libre.

La SCR no está instalada en ninguna planta de negro de carbono en el mundo y los problemas relacionados con la técnica de SNCR ya se han mencionado en la Sección 4.4.4. Además, es posible que el catalizador se obstruya debido a la formación de bisulfato amónico y de sulfato amónico, lo que ocurrirá a no ser que se utilice un catalizador tipo placa menos eficiente con un área específica inferior.

Economía

Parsons investigó la aplicación de una unidad de SCR en una planta de carbono neerlandesa [47, InfoMil, 2002]. Los costes de capital estimados de la unidad de SCR incluían la revisión de los conductos de gas de combustión de las calderas, el módulo del catalizador y su alojamiento, el filtrado del gas de combustión en las primeras y últimas etapas, el almacenamiento de amoniaco, el sistema de control y de inyección, un ventilador extra y una nueva chimenea.

Los costes se han calculado teniendo en cuenta las estimaciones ponderadas basadas en las cotizaciones recibidas de los vendedores y son fiables con un +31/- 15%.

El coste total de capital se estimó en 1.892.000 euros. Los costes operativos estimados, incluyendo el personal operativo adicional, el mantenimiento del material y la mano de obra, el catalizador, los productos químicos, los servicios públicos y la eliminación de polvo ascienden a 278.2000 euros al año. El combustible adicional, debido a la pérdida de eficiencia de la caldera, representa el 35% del total y la sustitución del catalizador un 5%. El catalizador se sustituye completamente cada tres años.

En una investigación en otra planta neerlandesa de negro de carbono, los costes de inversión, para un sistema que combinaba la eliminación de SO_x y NO_x, se calcularon en 9,94 millones de euros, con unos costes de funcionamiento de 1,35 millones de euros al año. La industria de negro de carbono considera que estos costes son demasiado bajos y teóricos. Se sostiene que no se ha prestado una adecuada atención a los detalles sobre los equipos auxiliares necesarios para readaptar el sistema en una instalación ya existente y los costes de inversión y de funcionamiento del tratamiento de aguas residuales.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de NO_x a la atmósfera.

Ejemplos de plantas

La SCR es un proceso disponible comercialmente y se ha utilizado de forma extendida desde la década de los ochenta para reducir las emisiones de NOx provenientes de los equipos de combustión que van desde turbinas de gas hasta plantas de vapor calentadas con carbón. Por otra parte, el proceso de SCR se ha aplicado con éxito en varios sectores industriales (industria química, industria del vidrio e industria del acero). Sin embargo, de acuerdo con los datos disponibles actualmente, el proceso de SCR no se ha aplicado en la industria de negro de carbono.

La mayor parte de las aplicaciones de SCR en el mundo incluyen configuraciones de poco polvo y bajo contenido en SOx, aunque también existen muchas aplicaciones para mucho polvo y alto contenido en SOx. Para la industria de negro de carbono son especialmente interesantes las experiencias en las que se han aplicado catalizadores de SCR tipo placa para mucho polvo, en plantas energéticas calentadas con carbón y con combustible líquido pesado. Las experiencias de estas plantas muestran un excelente funcionamiento para niveles altos de polvo y muy altos de SOx (hasta 2300 ppmv) en el catalizador [47, InfoMil, 2002].

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.6 Desulfuración del gas de combustión (de SO_x)

Descripción

Con el fin de reducir las emisiones de azufre a la atmósfera, se pueden seguir las dos rutas siguientes:

- eliminación de compuestos de azufre en los gases de cola;
- oxidación de compuestos de azufre en SOx (paso 1) y tratamiento posterior de los gases de combustión que contienen SOx con una unidad de desulfuración del SOx de “final de proceso” (paso 2).

Se conocen aproximadamente 30 procesos de “final de proceso” para la desulfuración del SO_x y desde hace muchos años se han utilizado de forma extendida en numerosas industrias.

Aquí también se hace referencia a la información y a los datos incluidos en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas ambientales logradas

Reducción de las emisiones de SOx a la atmósfera.

Efectos cruzados

En el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) se puede encontrar información sobre varios procesos.

Datos operativos

Véase el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Aplicabilidad

Los procesos húmedo, semi-seco y seco están disponibles comercialmente y se han aplicado en numerosas industrias. Los procesos húmedos basados en álcalis se aplican habitualmente en grandes instalaciones de combustión (p. ej. plantas energéticas). Los procesos semi-seco y seco basados en álcalis han cobrado mayor importancia, especialmente en la industria de transformación (p. ej. industria del hierro y del acero, industria del vidrio). La experiencia con los procesos basados en no-álcalis y/o catalizadores está menos extendida y es más limitada.

En principio, la mayoría de los procesos húmedo, semi-seco, seco y otras desulfuraciones de SO_x disponibles para la industria (véase BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW)) serían aplicables para desulfurar los gases de combustión que provienen de las calderas de recuperación de calor, plantas que combinan calor y energía u otros sistemas de combustión térmica para los gases de cola.

No obstante, existen grandes diferencias en cuanto al coste, la fiabilidad, la eficacia de eliminación, los efectos cruzados, etc. En teoría, la eliminación de SO_x podría tener lugar directamente en el gas de cola justo después del filtro de la unidad principal. Sin embargo, dado que la mayor parte de los compuestos de azufre en el reactor y en el gas de cola se encuentran en su forma reducida, la eficacia del equipo de reducción de SO_x sería extremadamente baja y, por tanto, su aplicación no resultaría útil.

Economía

Se obtuvieron las siguientes referencias sobre economía de la industria de negro de carbono:

- ante la petición de una planta de negro de carbono en Louisiana, EE.UU., se llevó a cabo un análisis de costes para el proceso alcalino doble. Se estimaron los datos siguientes: basándose en un 4% de peso de azufre en la materia prima, en un flujo de gas de combustión de 40.908 m³/hora y en una eficiencia de eliminación de SO₂ cercana al 90%, se eliminarían aproximadamente 475 toneladas de azufre. El coste total de capital se estimó en 3.550.800 dólares estadounidenses (3,79 millones de euros). Los costes anuales estimados

para el funcionamiento se situarían entre 762.045 y 925.690 dólares estadounidenses (813.000 y 987.000 euros);

- Los costes de inversión y los costes operativos para el proceso de caliza se calculan sobre la base de las cotizaciones de los vendedores. Se obtuvieron los datos siguientes: los costes de inversión para el lavado de la caliza de aproximadamente 200000 Nm³/h de gas de combustión de caldera húmeda ascendieron a 20,73 millones de euros. Los costes operativos se calcularon en 1,69 millones al año (excluida la depreciación de capital) o 4,78 millones de euros incluyendo la depreciación de capital a un rédito de 14,9% al año. Esta cifra incluye el personal, el mantenimiento, los servicios y los suministros químicos así como la eliminación de residuos y un coste nominal para el tratamiento y la eliminación de las aguas residuales;
- También se han estimado los costes de inversión y de operación para el proceso Degussa. Se estimaron los datos siguientes: para la eliminación de 928 toneladas de SO₂ al año era necesaria una inversión de 19,71 millones de euros. Los costes operativos al año ascienden a 1,88 millones de euros excluyendo la carga de capital del 14,9% anual. Si se incluye la carga de capital el coste total anual ascendería a 4,82 millones.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de SOx a la atmósfera.

Ejemplos de plantas

En la industria de negro de carbono en Europa y Norteamérica no existen procesos de desulfuración del gas de combustión.

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002].

4.4.7 Medidas de extracción/ separación de polvo

Descripción

En la industria de negro de carbono, la extracción de polvo significa esencialmente la separación del negro de carbono de varios flujos de gas en la planta. El tipo de filtro que se utiliza es específico para cada flujo de gas:

- el gas de cola que proviene del reactor
- el gas de purga de los secadores de producto
- la purga del sistema de transporte neumático del negro de carbono
- la purga de los sistemas de recogida de polvo
- el gas de combustión proveniente del sistema de combustión del gas de cola.

Con el fin de separar el negro de carbono de los flujos de procesos, se debe hacer mención de las siguientes técnicas para capturar polvo:

- ciclones
- filtros de tela
- precipitadores electrostáticos
- lavadores.

En la práctica, sólo se utilizan los filtros de tela y los lavadores. Los ciclones no funcionan bien debido al pequeño tamaño de las partículas de negro de carbono. Sólo se aplican, junto con sistemas de filtros de tela posteriores, en los gases de combustión que provienen del secador.

Los precipitadores electrostáticos suponen una mayor inversión y menor eficiencia de separación, si se los compara con los filtros de tela, y no se utilizan en la industria de negro de carbono.

Las características clave de los filtros de tela, para su uso en la filtración de gas, incluyen temperatura y resistencia a los ácidos y álcalis y resistencia a la flexión (debido a la limpieza de la manga). Además, la humedad del gas puede afectar a la resistencia y a la estabilidad dimensional de las telas debido a la hidrólisis. En la Tabla 4.20 se resumen algunas propiedades básicas de las fibras.

Los criterios más importantes, para el funcionamiento de los sistemas de filtración, son la eficacia de recogida y la caída de presión; unos factores que están determinados por el área específica de filtrado. Las áreas de carga específicas en las plantas de negro de carbono para la separación del producto de los gases del proceso son normalmente las siguientes:

- a $0,5 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ en filtros con flujo inverso y agitación mecánica
- de $0,25$ a $0,4 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ en filtros sólo con limpieza por flujo inverso
- a $1,2 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ en filtros con limpieza por chorro de propulsión.

Las caídas de presión del filtro oscilan entre 8 y 35 m bar en estos filtros con esta área de carga.

En la Tabla 4.20 se muestran las características del filtro de tela.

El gas de cola, que proviene del reactor, transporta el producto de negro de carbono al principal filtro de producto en donde se separa el producto del gas de cola. Estos filtros de producto principales son filtros de tela básicamente específicos de la industria de negro de carbono y la mayoría de las empresas tienen un diseño patentado.

La temperatura del gas de cola, en la sección de separación, oscila entre 200 y 250 °C y, por lo tanto, la elección de la tela está limitada (véase la Tabla 4.20). En el gas de cola quedan niveles de negro de carbono por debajo de 100 mg/m³ pero, en ocasiones, el mal funcionamiento de la manga puede dar lugar a niveles por encima de 1000 mg/m³ en el gas de cola.

Tela	Temperatura máxima (°C)	Resistencia		
		Ácido	Álcali	Flexión
Algodón	80	Mala	Buena	Muy buena
Polipropileno	95	Excelente	Excelente	Muy buena
Lana	100	Regular	Mala	Muy buena
Poliéster	135	Buena	Buena	Muy buena
Nomex (nylon)	205	De mala a regular	Excelente	Excelente
Teflón	235	Excelente	Excelente	Regular
Fibra de vidrio	260	De regular a buena	De regular a buena	Regular

Tabla 4.20: Características de los filtros de tela. [47, InfoMil, 2002]

Cabe señalar que los gases de cola no se emiten normalmente a la atmósfera, sino que se dirigen al sistema de combustión de gas de cola. Además, todo el negro de carbono que pasa a través del filtro supone una pérdida de producto y, por tanto, a la industria le interesa mantener este nivel bajo.

Durante el arranque (calentamiento) y la parada (enfriamiento) del reactor, se desvía el filtro de tela y habitualmente los gases que provienen del reactor se purgan en las etapas iniciales del filtro principal de producto en una chimenea específica. Durante el arranque y la parada, los gases que provienen del reactor prácticamente no contienen negro de carbono ya que el suministro de materia prima se detiene o no se ha iniciado aún. Sin embargo, durante las paradas de emergencia los gases de purga pueden arrastrar grandes cantidades de negro de carbono. Por lo tanto, los puntos de purga están normalmente equipados con lavadores por vía húmeda de diseño simple que eliminan la mayor parte de negro de carbono antes de la emisión a la atmósfera.

El gas de purga, que proviene de los secaderos de producto, contiene partículas de negro de carbono que se tratan normalmente por medio de filtros de tela. Debido al alto contenido de agua en estos gases de purga, las temperaturas se deben mantener convenientemente por encima del punto de condensación. En consecuencia, la temperatura se mantiene a menudo por encima de 150 °C y, por tanto, se puede utilizar Nomex, Teflón o fibra de vidrio como tejido.

En cuanto a la purga del sistema de transporte neumático del negro de carbono, las instalaciones de negro de carbono transportan normalmente el producto desde el filtro principal hasta los secaderos de producto mediante un sistema de transporte por aire. El aire de transporte se filtra antes de ser purgado. Aquí, las temperaturas son inferiores a 150 °C, permitiendo el uso de numerosos tipos de filtros. Estos filtros tienen unas cargas típicas que van desde 0,6 a 1,4 m³/(min m²), y concentraciones de partículas después del filtro de 30 mg/Nm³ o inferiores.

En principio, los sistemas de recogida de polvo son comparables con los sistemas de transporte neumáticos debido a la baja temperatura y a la utilización de aire atmosférico.

Los gases de combustión que provienen del sistema de combustión de gas de cola no se tratan normalmente. La carga de polvo de este flujo varía entre 10 y 30 mg/Nm³ (al 10% de O₂) y contiene principalmente partículas de materia formadas después de la combustión, aerosoles (p. ej. sulfatos amónicos, ácido sulfúrico) y negro de carbono arrastrado sin quemar. En algunos casos, las emisiones de polvo provenientes de esta fuente necesitan corregir el ácido sulfúrico.

Aquí también se hace referencia especialmente al BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas ambientales logradas

Reducción de las emisiones de polvo de negro de carbono a la atmósfera.

Efectos cruzados

En la Tabla 4.21 más abajo se informa de los inconvenientes.

Datos operativos

En la Tabla 4.21 se muestran las ventajas e inconvenientes de los tipos de técnicas mencionadas anteriormente para capturar el polvo.

Técnica para capturar el polvo	Ventajas	Inconvenientes
Ciclones	Robusto, relativamente simple y fiable. Muy utilizado en la industria de negro de carbono.	Baja eficiencia para polvo de negro de carbono. Generación de residuos/ subproductos
Filtro de tela	Filtro de gas de purga del secador: <30 mg/Nm ³ ; eficacia >99,90% Filtro del sistema de transporte: <30 mg/Nm ³ ; eficacia>99,99% Filtro de recogida polvo: <30 mg/Nm ³ ; eficacia>99,90% Relativamente simple y fiable. Muy utilizado en la industria de negro de carbono	Puede generar negro de carbono fuera de las especificaciones (*). Consumo de energía relativamente alto. Sensible a la humedad.
Precipitador electrostático	Rendimiento desconocido en negro de carbono. Requisitos de energía relativamente bajos. Capacidad de adaptarse a temperaturas de gas en el intervalo de 120 – 320 °C.	Generación de residuos/ subproductos Eficacia variable en la eliminación de polvo debido a cambios en la producción. Corrosión por debajo del punto de condensación en presencia de H ₂ S, HCN o SOx. Deposición de sales de amonio inferiores a 280 °C, debido a la presencia de NH ₃ en el caso de SNCR/SCR.
Lavadores	Robusto, relativamente simple y barato.	Eficacia inferior.

(*) Hasta cierto punto el negro de carbono, fuera de las especificaciones, puede ser reciclado de nuevo en el proceso. Esto se puede realizar mezclando pequeñas cantidades de negro de carbono fuera de las especificaciones con negro de carbono normal. Las especificaciones de producto finalmente determinan la cantidad total de negro de carbono fuera de las especificaciones que se puede reprocessar.

Tabla 4.21: Ventajas e inconvenientes de las técnicas para capturar polvo.
[47, InfoMil, 2002]

Aplicabilidad

Para más información sobre la aplicación de ciclones y lavadores de gases, véase arriba.

En la industria de negro de carbono, el uso de filtros de tela está muy extendido. Sin embargo, cada aplicación tiene su tipo específico de filtro de tela:

- Los filtros de tela de diseño especial y, a menudo, patentado se utilizan en todas las plantas de negro de carbono de todo el mundo para separar el producto del gas de cola en el filtro principal del proceso.
- Los filtros de tela de diseño normal (alta temperatura, caída de presión normal) se emplean de forma extendida para el tratamiento de gas de combustión del secador, a menudo, en combinación con ciclones en las etapas iniciales para reducir la carga de polvo en el filtro de tela.
- Los filtros de tela de diseño normal (baja temperatura, baja caída de presión) se utilizan normalmente como filtros de purga para los sistemas de transporte neumático en plantas de negro de carbono de todo el mundo.

Aunque en teoría los precipitadores electrostáticos se pueden aplicar en la industria de negro de carbono, no son tan adecuados debido a las elevadas cargas de polvo y humedad, así como a las condiciones de operación variables inherentes a la producción de diferentes calidades de negro de carbono. Además se pueden presentar problemas de corrosión por debajo del punto de condensación, debido a la presencia de ácidos (H_2S , HCN) en el gas de cola o a la formación de precursores ácidos (SO_x) en los gases de combustión provenientes del sistema de combustión del gas de cola. Por último, puede darse la deposición de bisulfato amónico por debajo de 280 °C cuando el NH_3 y el SO_x están presentes en el gas de cola (véase la Sección 4.4.4 sobre SNCR). Debido a la dificultad en las condiciones de operación, especialmente a las elevadas concentraciones de negro de carbono, los precipitadores electrostáticos ya no se utilizan en la industria de negro de carbono.

Economía

Hay muy poca información acerca de los costes originados por las medidas de extracción de polvo en la industria de negro de carbono. Habría que distinguir entre las diferentes aplicaciones debido a los distintos tipos de filtros y diseños utilizados. Las últimas inversiones en Europa para un filtro (de tela) del producto principal fueron de 80000 euros por 1000 m³/hora. Estos costes incluyen inversiones brutas hasta la succión de gas. Estos costes son bastante elevados para un filtro de tela, pero se debe a su diseño especial y a las elevadas exigencias en los filtros del producto principal en general.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo las emisiones de polvo a la atmósfera.

Ejemplos de plantas

En la industria de negro de carbono, el uso de los filtros de tela está muy extendido. En lo que respecta a los precipitadores electrostáticos y de acuerdo con los datos disponibles actualmente, en estos momentos no hay instalados precipitadores electrostáticos en ninguna planta de negro de carbono.

Documentación de referencia

[47, InfoMil, 2002].

4.6 Mejores técnicas disponibles para la producción del negro de carbono

Para entender esta sección y su contenido emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en particular, la quinta Sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos de niveles, de emisión y/o de consumo asociados que se presentan en este capítulo se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones medioambientales clave para este sector, incluyendo:
 - La dependencia de la industria europea de negro de carbono, en cuanto a la disponibilidad de materias primas petroquímicas y carboquímicas con una elevada proporción de carbono con respecto al hidrógeno y un elevado contenido de componentes aromáticos, lo que se traduce en mayores rendimientos y en un menor impacto medioambiental.
 - El contenido de azufre en la materia prima utilizada en la producción del negro de carbono y su influencia en las emisiones de SO_x a la atmósfera.
 - El proceso moderno de horno utilizado en la industria europea de negro de carbono que permite un alto rendimiento en la planta. Las características medioambientales más destacadas de este proceso son la alta intensidad energética (que aporta el potencial para mejorar la eficiencia de energía dentro del proceso) y las emisiones de NO_x, SO_x y polvo a la atmósfera.
 - Las medidas integradas en el proceso, que incluyen la reducción primaria de NO_x y SO_x, y la combustión de gas de cola con recuperación de la energía, seguido de posibles medidas de "final de proceso" con el objetivo de reducir las emisiones de NO_x, SO_x y polvo a la atmósfera, con el fin de reducir el impacto en el medio ambiente de la producción del negro de carbono en la Europa de los 25.
- Revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en el resto del mundo.
- Revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; tales como costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la aplicación de las técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y los niveles asociados de emisión y/o consumo asociados para este sector en sentido general, todo ello de acuerdo con el apartado 11 del artículo 2 y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del grupo técnico de trabajo correspondiente ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

Sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, el consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD, que se consideran apropiados para todo el sector; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones de esta industria. Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y beneficios inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, no son en ningún caso valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

El consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto “niveles asociados con las MTD” descrito anteriormente y el término “nivel posible” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “posible” empleando una técnica o combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un periodo de tiempo considerable, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Siempre que estén disponibles, los datos relativos a los costes se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá, sobre todo, de la situación específica en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar a fondo dichos factores específicos del emplazamiento en este documento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

Lo que se pretende con las MTD generales de este capítulo es que sirvan de punto de referencia a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar una propuesta para una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de autorización basadas en las MTD o en el establecimiento de reglas generales, según el apartado 8 del artículo 9. Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales, su objetivo es el de aportar información para orientar a la industria, a los Estados miembros y al público en general en referencia al consumo y a los niveles de emisión posibles mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las MTD para plantas de negro de carbono en la Europa de los 25 basadas en el proceso de horno son:

1. Emplear materia prima con bajo contenido en azufre – véanse las Secciones 4.2.2, 4.3.2.7, 4.4.2 y 4.4.6.

La utilización de materia prima primaria con bajo contenido en azufre situado entre el 0,5 y el 1,5% de promedio anual.

El nivel de emisión correspondiente asociado a la MTD es de 10 – 50 kg de SO_x (como SO₂) por tonelada de negro de carbono producida para caucho, como promedio anual. Estos niveles se logran asumiendo que la materia prima secundaria es gas natural. También se pueden utilizar otros hidrocarburos líquidos o gaseosos.

En la producción del negro de carbono de calidad especial (pigmentos negros de alta superficie) se prevén niveles de emisión superiores.

2. Precalentar el aire necesario en el proceso para ahorrar energía – véanse las Secciones 4.2.3.1 y 4.3.5.

Garantizar que el aire necesario en el proceso se precaliente en intercambiadores de calor mediante los gases calientes (que contienen negro de carbono) que abandonan el reactor de negro de horno.

3. Mantener los parámetros de funcionamiento óptimos en el sistema de recogida de negro de carbono – véanse las Secciones 4.2.3.1 y 4.4.7.

Mantener un funcionamiento óptimo del filtro de mangas de alta prestación para garantizar una alta eficiencia de recogida de negro de carbono y pérdidas mínimas de producto del negro de carbono residual en el gas de cola filtrado.

4. Utilizar el contenido energético del gas de cola – véanse las Secciones 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.5 y 4.4.3.

En el caso de nuevas instalaciones, este aspecto debería ser considerado antes de seleccionar la ubicación de la planta de negro de carbono ya que esto proporciona el mayor potencial en cuanto a la recuperación de energía. Los productos con posibilidades de comercialización son energía, vapor, agua caliente y el propio gas de cola.

La combustión del gas de cola remanente sin recuperación de energía, como es el caso de la antorcha, sólo se puede tener en cuenta cuando se han agotado todas las posibilidades económicamente viables de recuperación de la energía – véanse las Secciones 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7, 4.3.5 y 4.4.3.

5. Aplicar técnicas para la reducción primaria de NOx para reducir el contenido en NOx en el gas de cola proveniente de la combustión del gas de cola en los sistemas de producción de energía – véanse las Secciones 4.3.2 y 4.4.1. Véanse también las Secciones 4.4.3, 4.4.4 y 4.4.5.

Instalaciones nuevas. Los niveles de emisión asociados con MTD son <0,6 g NOx/Nm³ como promedio por hora al 3% de O₂ durante la producción normal. Se pueden esperar mayores emisiones de NOx durante los cambios de calidad de negro de carbono.

Instalaciones existentes. Los niveles de emisión asociados están en el intervalo de 0,6 – 1,0 g de NOx/Nm³ como promedio por hora al 3% de O₂ durante la producción normal. Se pueden esperar mayores emisiones de NOx durante los cambios de calidad de negro de carbono.

Las emisiones de NOx de antorchas se deberían mantener lo más bajas posible mediante un buen diseño y funcionamiento – véanse las Secciones 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7 y 4.4.3.

6. Utilizar filtros de tela para sistemas de transporte neumático, sistemas de recogida de purgas y gas de purga del secador – véanse las Secciones 4.3.2.7 y 4.4.7.

Para sistemas de transporte neumático y sistemas de recogida de purgas a baja temperatura, los niveles de emisión asociados son de 10 a 30 mg/Nm³ como promedio en media hora. Para el filtro de purga del seca-

dor los niveles de emisión asociados son de <20 a 30 mg/Nm³ como promedio en media hora. Las emisiones no están relacionadas con un contenido específico de oxígeno.

Cabe destacar que, para todos los filtros, el nivel inferior del rango de emisiones es más difícil de alcanzar cuando se trata con calidades finas de negro de carbono.

7. Reciclar el negro de carbono fuera de las especificaciones en el proceso – véase la Sección 4.4.7.

El negro de carbono fuera de las especificaciones se puede reciclar, hasta cierto punto, en el proceso. Esto se puede realizar mezclando pequeñas cantidades de negro de carbono fuera de las especificaciones con negro de carbono normal. Las especificaciones de productos determinan finalmente la cantidad total de negro de carbono fuera de las especificaciones que se puede reprocesar.

8. Reciclado de agua – véanse las Secciones 4.3.3 y 4.3.3.3.

Investigar la posibilidad de reciclar el agua de enjuagado y, en la medida de lo posible, el agua de lluvia en el proceso, siempre que no afecte a la calidad del producto. El agua de enjuagado recogida y (parte) del agua de lluvia se pueden utilizar después de la filtración como fuente de agua de proceso.

5. Sílice amorfa sintética

5.1. Información general

5.1.1 Introducción

La sílice amorfa sintética y los silicatos (para información sobre el silicato de sodio consultese la Sección 7.8) se utilizan en una gran variedad de aplicaciones industriales. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, se emplean en resinas sintéticas, plásticos, caucho, cosméticos, productos alimenticios y medicamentos, por ejemplo como material de relleno o agentes antiaglomerantes.

La sílice amorfa sintética y los silicatos se fabrican mediante un proceso húmedo – precipitación de una solución de vidrio soluble con ácidos (sílices precipitadas, geles de sílice, silicatos) – o mediante hidrólisis de clorosilanos a alta temperatura (sílices pirogénicas).

5.1.2 Descripción general de los tipos de sílice

La sílice amorfa sintética es un dióxido de silicio altamente puro, amorfo, que puede fabricarse como sílice pirogénica, sílice precipitada y gel de sílice. La apariencia de todos los productos es de polvo blanco esponjoso. Sin embargo, las tecnologías del proceso que se emplean para producir estos productos son diferentes y normalmente suelen ser: “vía húmeda” (se obtiene sílice precipitada y gel de sílice) y “vía térmica” (produce sílice pirogénica). En ocasiones la sílice se trata superficialmente para hacerla hidrofóbica pero estos productos especiales se producen con niveles de tonelajes relativamente bajos si se compara con el material sin tratar.

Se puede hallar una forma adicional de sílice amorfa en el sol de sílice. El proceso de producción más habitual se basa en un proceso de intercambio de iones con resinas que utiliza una solución diluida de silicato de sodio como materia prima.

El sol de sílice está compuesto de partículas discretas de sílice (normalmente de 3 a 100 nm) estabilizadas en una solución (normalmente agua). Se pueden preparar *in situ* liberando partículas de sílice para condensación (normalmente a partir de silicato de sodio o mediante hidrólisis de tetracloruro de sílice) o redispersando la sílice ya existente. En este caso se utilizan básicamente geles y precipitados de sílice mediante la aplicación de grandes fuerzas cortantes para promover la dispersión. Los productos han de estar estabilizados para mantener las partículas de sol en suspensión y para protegerlas de la congelación.

La sílice, independientemente de su forma y método de preparación (incluyendo sus subproductos) se encuentra bajo el registro RNCAS 7631-86-9. Sin embargo, si se tiene en cuenta que las diferentes formas polimórficas de la sílice difieren en lo que respecta a los riesgos para la salud humana, es importante hacer una distinción prudente entre sílice cristalina y sílice amorfa o sílice no cristalina. La situación se puede complicar ya que las formas naturales de sílice amorfa, a diferencia de las versiones sintéticas, a menudo contienen impurezas cristalinas (hasta un 65% de cristobalita en el caso de la calcinación).

En la Figura 5.1 se muestra una visión de conjunto de los diferentes tipos de sílice.

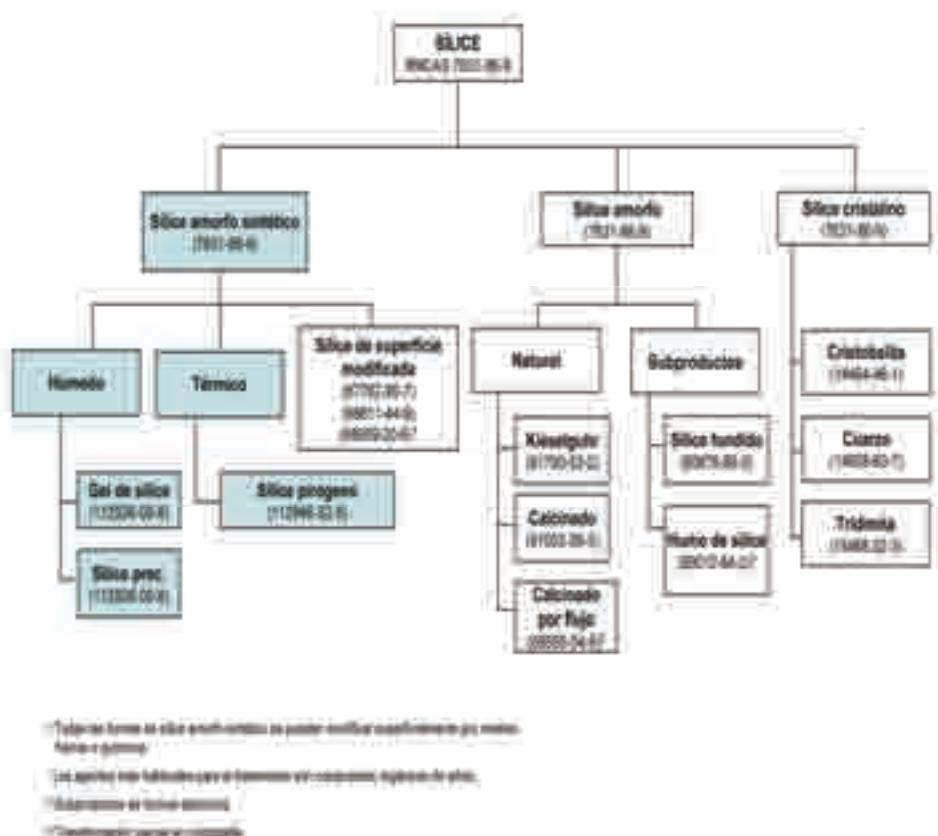


Figura 5.1: Formas polimórficas de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.3 Identificación del producto

La sílice, con independencia de sus formas y métodos de preparación (incluyendo sus subproductos), se encuentra inscrita en el registro RNCAS 7631-86-9. La información clave sobre las diferentes formas de productos de dióxido de silicio incluye lo siguiente:

Nombre:	Sílice amorfa sintética pirogénica
Nombre comercial:	Por ejemplo Aerosil, Cab-O-Sil, HDK, Rheosil
Nº de registro CAS:	112945-52-5; (antiguo: 7631-86-9)
Nombre:	Sílice amorfa sintética precipitada
Nombre comercial:	Por ejemplo Ultrasil, Sident, Neosyl, Tixosil, Hi-Sil, Perkasil
Nº de registro CAS:	112926-00-8; (antiguo: 7631-86-9)
Nombre:	Gel de sílice amorfa sintética
Nombre comercial:	Por ejemplo Syloid, Sylobloc, Gasil, Lucilite
Nº de registro CAS:	112926-00-8; (antiguo: 7631-86-9)

Datos generales para sílice pirogénica, sílice precipitada y gel de sílice.

Nº CEE:	ninguno
Clasificación CEE:	no se precisa clasificación (no es sustancia peligrosa)
Etiquetado CEE:	no se requiere etiquetado (no es sustancia peligrosa)
Nº EINECS:	231-545-4
Masa molecular:	60,08
Fórmula estructural:	SiO_2

5.1.4 Propiedades físicas y químicas

5.1.4.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Morfología

De acuerdo con la norma DIN 53206 se pueden distinguir tres niveles de tamaño de partícula: partículas primarias, agregados y aglomerados. Las partículas primarias se reconocen como partículas individuales mediante métodos analíticos físicos adecuados. Las micrografías electrónicas muestran que las partículas primarias de sílice precipitada son casi esféricas siendo su diámetro del orden de 2 a 20 nm. Los agregados son uniones de partículas primarias, que crecen juntas en forma de cadenas o racimos. El grado de agregación define la “estructura” de la sílice ya que los agregados no se pueden romper en partículas primarias mediante ningún proceso de dispersión. Los aglomerados son uniones poco firmes

de agregados que se mantienen juntas por las fuerzas de Van der Waals. Los aglomerados se pueden romper en agregados mediante técnicas de dispersión óptima.

El tamaño medio de partícula, la distribución granulométrica y el grado de agregación pueden variar en intervalos relativamente amplios, mediante modificación de los parámetros de proceso durante la precipitación y el molido. En realidad las partículas más pequeñas de sílice precipitada son los agregados y no las partículas primarias.

La Figura 5.2 muestra la diferencia entre estructuras de agregados de sílice producidas por diferentes vías de proceso.

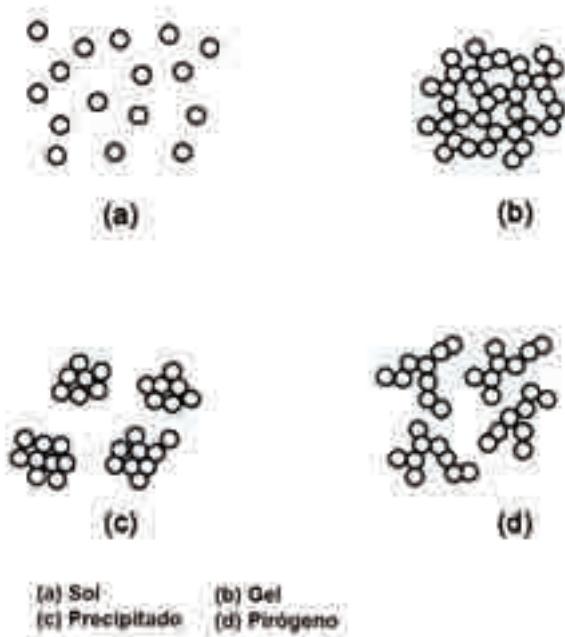


Figura 5.2: Diferentes formas de sílice amorfa sintética importantes comercialmente. [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Área de superficie específica

El área de superficie específica de la sílice industrial precipitada varía ampliamente desde 30 hasta 900 m²/g. El área de superficie de los productos de gel comercial se puede dar en el mismo intervalo de área de superficie.

Estructura

La estructura de la sílice precipitada se caracteriza normalmente por un método de absorción especial, que refleja tanto el tamaño y la forma de la partícula primaria como el tamaño y la forma de los agregados. Los valores más normales se encuentran en el intervalo entre 50 y 350 g de aceite/100g de polvo. En cuanto a los productos de gel, la estructura se define mediante el volumen de poro y la distribución granulométrica del poro. El volumen de poro típico de los productos de gel varía de 0,3 a 2,0 ml/g, mientras que los diámetros medios del poro oscilan entre <2 y 30 nm, aunque existen productos especiales que están dotados de diámetros de poro de hasta 400 nm.

Pérdida por secado

Los productos de precipitación contienen entre 2 – 10% en peso de agua físicamente enlazada.

Pérdida por ignición

Los valores habituales de pérdida por ignición se encuentran en el intervalo del 2 al 10% en peso.

Densidad compactada

Los valores habituales se encuentran en el intervalo de 50 g/l para el producto molido y por encima de 600 g/l para el producto granulado o material muy denso.

5.1.4.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

Análisis químico

Además del SiO₂, como componente principal de la sílice precipitada producida industrialmente, se pueden encontrar trazas de otros óxidos metálicos como Na₂O y también sulfatos y cloruros. El contenido de SiO₂ se determina gravimétricamente mediante liberación en forma de gas con ácido fluorhídrico. El análisis de los óxidos metálicos se realiza normalmente mediante espectroscopía de absorción atómica de los residuos que quedan del proceso de liberación de gas. Los contenidos en sulfato y cloruro se determinan mediante valoración potenciométrica. En la Tabla 5.1 (sílice pirogénica) y en la Tabla 5.2 (sílice precipitada y gel de sílice) se detallan los valores típicos obtenidos del análisis.

Después del secado, la sílice pirogénica contiene normalmente un mínimo de 99,8% de SiO₂, con metales alcalinos y pesados en el intervalo de ppm más bajo. Las etapas adecuadas de limpieza en el proceso de producción normalmente reducen a menos de 250 ppm el contenido de subproductos de ácido clorhídrico.

Parámetro	% en peso
SiO ₂	>99,8
Al ₂ O ₃	<0,05
Fe ₂ O ₃	<0,003
HCl	<0,025
TiO ₂	<0,03
Na ₂ O	<0,0009

Tabla 5.1: Composición de la típica sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Después del secado, la sílice precipitada y el gel de sílice normalmente contienen, como mínimo, un 95% de SiO₂ y son formas amorfas sólidas de dióxido de silicio hidratado que se distinguen por su microporosidad y superficie hidroxilada.

Parámetro	% en peso
SiO ₂	>95
Na ₂ O	0,2 – 2,4
Sulfatos expresados en SO ₃	0,2 – 3,0
Fe ₂ O ₃	<0,05
Trazas de óxidos	<,07

Tabla 5.2: Composición de la típica sílice amorfa sintética precipitada/gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.5 Cantidades de producción

En 1992 la producción mundial de sílice pirogénica se estimó en alrededor de 100 kt. La mayor parte se produce en Europa Occidental, Norteamérica y Japón; existen otras fuentes (Ucrania, India) que contribuyen con menos de 5000 toneladas. Las sílices precipitadas sólo se producen desde la década de los cincuenta, pero han crecido hasta convertirse en el grupo más importante de productos de sílice en lo que a toneladas de producción se refiere. En 1999 la capacidad de producción mundial de sílice precipitada ascendió a aproximadamente 1100 kt, frente a las 400 kt obtenidas en 1970. En términos globales las capacidades de producción para geles de sílice (en 1990) se estimaron en torno a 90 kt anuales (excluyendo a China, la CEI y Europa del este).

A continuación se muestran los volúmenes de producción de sílice amorfa sintética en Europa para el año 2000. [49, CEFIC-ASASP, 2002]:

Grupo de producto	Producción (toneladas)
Sílice pirogénica	72.000
Sílice precipitada	285.500
Gel de sílice	34.600

Tabla 5.3: Cantidades de producción de sílice amorfa sintética en el año 2000 [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Como se muestra en la Tabla 5.4, la sílice amorfa sintética se produce en las siguientes ubicaciones en la Unión Europea (UE-15):

Ubicación	Tipo de producto
Rheinfelden, Alemania	sílice pirogénica
Barry, Reino Unido	sílice pirogénica
Amberes, Bélgica	sílice pirogénica
Rheinfelden, Alemania	sílice pirogénica
Wesseling, Alemania	sílice precipitada
Bonn-Beuel, Alemania	sílice precipitada
Zubillaga-Lantarón, España	sílice precipitada
Worms, Alemania	gel de sílice
Duren, Alemania	sílice precipitada
Hamina, Finlandia	sílice precipitada
Ostende, Bélgica	sílice precipitada
Uddevalla, Suecia	sílice precipitada
Warrington, Reino Unido	sílice precipitada y gel de sílice
Delfzijl, Países Bajos	sílice precipitada
Collonges au Mont d'Or, Francia	sílice precipitada
Burghausen, Alemania	sílice pirogénica
Nunchritz, Alemania	sílice pirogénica

Tabla 5.4: Emplazamientos de productores de sílice amorfa sintética por tipo de producto [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.6 Aplicaciones del producto

La sílice amorfa sintética comenzó a comercializarse hace unos 50 años y actualmente se utiliza en una gran variedad de aplicaciones industriales. Este resumen abarca las aplicaciones más importantes para estos versátiles productos.

Productos de consumo

La sílice amorfa sintética se utiliza en cosméticos, productos farmacéuticos y alimentación debido a su naturaleza inerte. La sílice amorfa sintética para uso farmacéutico cumple las especificaciones de las farmacopeas internacionales. Los grados de aditivos alimentarios de sílice amorfa sintética cumplen los requisitos

del comité de expertos en aditivos alimentarios de la OMS/FAO. La sílice amorfa está registrada en la Unión Europea como Sílice Hidratada E551 (“E551a” para sílice amorfa precipitada y gel de sílice, “E551b” para sílice amorfa pirogénica).

Pienso para animales

Muchos aditivos para piensos se añaden en cantidades minúsculas en forma de premezclas de vitaminas y minerales. Estas premezclas son producidas utilizando sílice sintética amorfa como agente de transporte y antiaglomerante.

Cauchos y siliconas

La sílice amorfa sintética se utiliza como carga de refuerzo en muchos productos de caucho no tintados y coloreados así como en productos de silicona. Las aplicaciones típicas son zapatos, cintas transportadoras, colchonetas, sellantes etc. La sílice amorfa sintética tiene una nueva aplicación en neumáticos de automóviles que conservan la energía (neumáticos verdes) donde la sílice reduce la resistencia al rodamiento del neumático.

Pinturas

Las sílices amorfas sintéticas son utilizadas como pigmentos funcionales en pinturas en emulsión.

Lacas

Los agentes mateantes más utilizados habitualmente en barnices son las sílices amorfas sintéticas.

Plásticos

La sílice amorfa sintética se utiliza como agente antibloqueo en películas de plástico y en resinas de poliéster y epoxi para control de la tixotropía, dotando a estos materiales de mejores propiedades de manipulación. La sílice precipitada se utiliza en separadores de batería de polietileno.

Papel

Las pequeñas cantidades de sílice amorfa sintética añadidas al papel mejoran su capacidad de impresión y su opacidad. Esto permite que se puedan producir grados de papel de menor gramaje con el consiguiente ahorro en recursos de madera. La sílice amorfa sintética también se utiliza en calidades de papel con recubrimiento especial para impresión con chorro de tinta, fotocopias, etc.

La Figura 5.3 presenta el consumo de sílice amorfa sintética pirogénica en Europa Occidental.

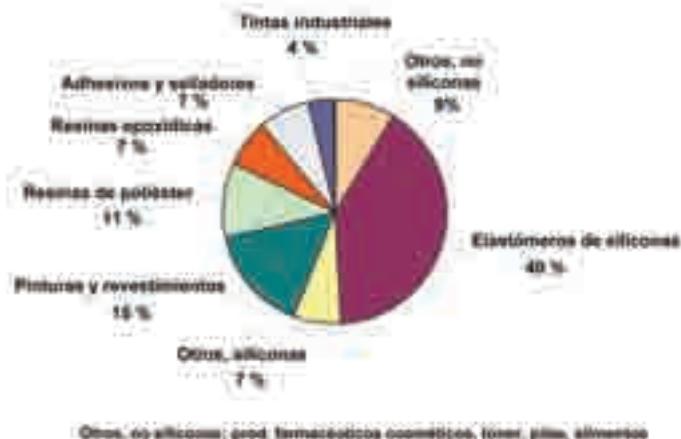


Figura 5.3: Consumo de sílice amorfa sintética pirogénica en Europa Occidental. [49, CEFIC-ASASP, 2002]

En la Figura 5.4 se muestra el consumo de sílice amorfa sintética precipitada en Europa Occidental.

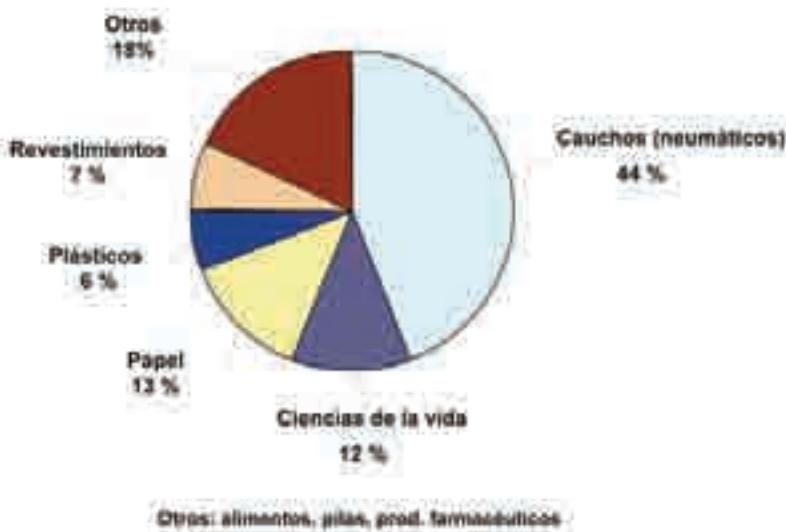
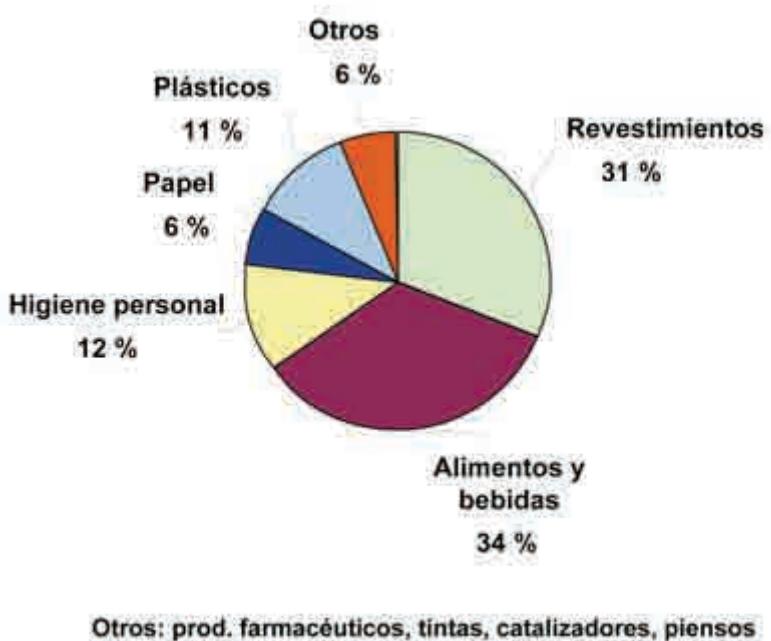


Figura 5.4: Consumo de sílice amorfa sintética precipitada en Europa Occidental [49, CEFIC-ASASP, 2002]

En la Figura 5.5 se muestra el consumo de gel de sílice amorfía sintética en Europa Occidental.



**Figura 5.5: Consumo de gel de sílice amorfía sintética en Europa Occidental.
[49, CEFIC-ASASP, 2002]**

5.2 Procesos y técnicas aplicados

Existen dos vías diferentes de producción de sílice amorfía sintética y, por lo tanto, esta sección se estructura de la siguiente forma: la Sección 5.2.1 describe la producción de sílice pirogénica mientras que la Sección 5.2.2 está dedicada a la sílice precipitada y al gel de sílice.

5.2.1 Sílice amorfía sintética pirogénica

5.2.1.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS DE SÍLICE PIROGÉNICA

Los clorosilanos y los metilclorosilanos volátiles se alimentan a un reactor junto con una mezcla de hidrógeno y aire. La reacción tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 1200 – 1600 °C y la hidrólisis de silanos produce la formación de

moléculas de SiO_2 . La nucleación, condensación y coagulación dan lugar a la formación de protopartículas de SiO_2 , que se combinan entre sí para formar partículas primarias de SiO_2 . Estas partículas primarias, bajo las condiciones de la zona de reacción, se unen formando agregados estables de SiO_2 . No se dan partículas primarias fuera de la zona de reacción. Los agregados forman a continuación aglomerados de SiO_2 . En la Figura 5.6 se muestran los principios de formación de las partículas de sílice pirogénica.

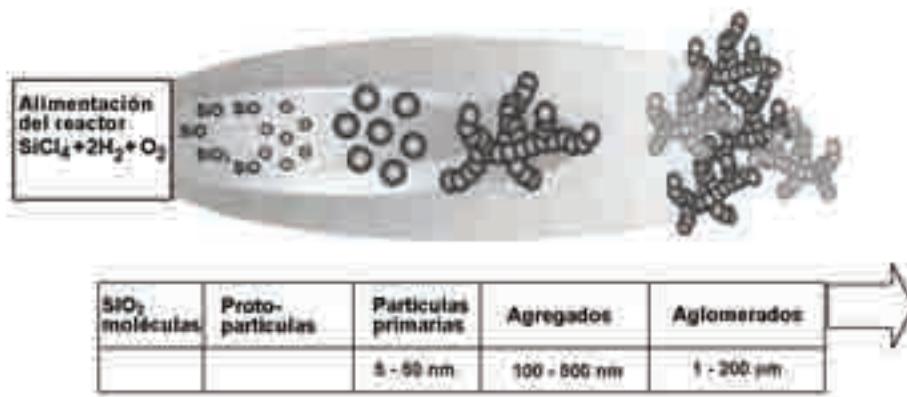


Figura 5.6: Formación de partículas de sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.1.2 MATERIAS PRIMAS

La sílice pirogénica se produce a partir de clorosilanos (p. ej. SiCl_4 , HSiCl_3) y/o alquilclorosilanos (p. ej. metilclorosilano CH_3SiCl_3). El reactivo de clorosilano puede producirse directamente para la síntesis de sílice pirogénica o bien puede ser un subproducto proveniente de otros procesos de fabricación (p. ej. producción de sílice pura para la industria de los semiconductores). Los alquilclorosilanos son productos secundarios de la industria de caucho de siliconas.

En la Figura 5.7 se muestran los procedimientos utilizados para materias primas en la producción de sílice pirogénica.

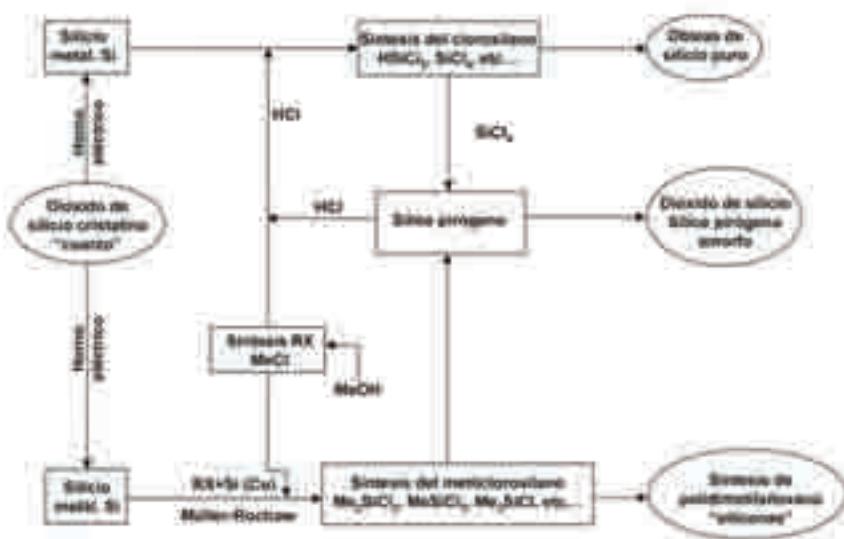


Figura 5.7: Procedimientos utilizados para materias primas en la producción de sílice pirogénica. [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.1.3 Descripción del proceso

Tal y como se esboza en la Figura 5.8, una planta de producción de sílice amorfa sintética pirogénica está formada por varias unidades.

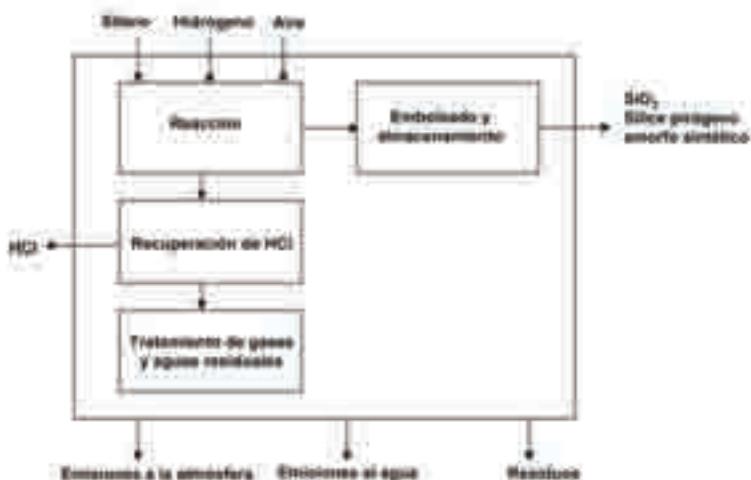


Figura 5.8: Principales unidades de una planta de sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Con el fin de conocer los niveles específicos de consumo y emisión del proceso, la Figura 5.9, muestra un diagrama de flujo del proceso de una planta de sílice amorfa sintética pirogénica en una subunidad.

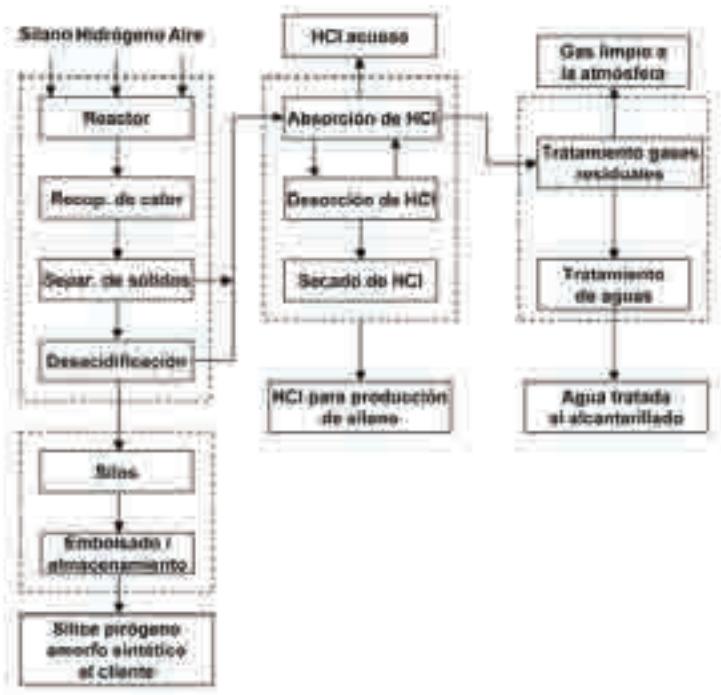
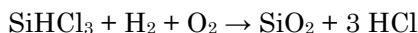
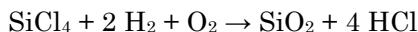
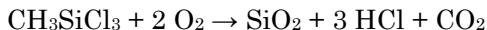


Figura 5.9: Diagrama de flujo del proceso de una planta de sílice amorfa sintética pirogénica en una subunidad [49, CEFIC-ASASP, 2002]

La producción de sílice pirogénica utiliza como materia prima hidrógeno, aire y varias mezclas de silanos clorados. Las materias primas más comunes cloradas son tetracloruro de silicio (SiCl_4), triclorosilano (SiHCl_3) y metiltriclorosilano (SiCH_3Cl_3).



También es posible utilizar como materia prima el metiltriclorosilano sólo o mezclado con tetracloruro de silicio. En este caso tiene lugar la siguiente reacción:



Las materias primas (silano, hidrógeno y aire) reaccionan en una zona de llama del reactor para producir sílice. Los gases que abandonan el reactor se enfrián con toda la sílice en forma de aerosol. A continuación la sílice se separa del ácido clorhídrico que contiene el gas residual. El ácido clorhídrico adsorbido sobre la superficie de la sílice pirogénica se elimina en el paso siguiente. La sílice se transporta de forma neumática a silos de almacenamiento y posteriormente se coloca en sacos o se transporta a los consumidores a granel por carretera o ferrocarril.

El cloruro de hidrógeno se extrae por lavado del gas residual mediante absorción para obtener ácido clorhídrico en concentraciones comerciales (p. ej. se puede reutilizar haciendo que reaccione con silicio metalúrgico para producir clorosilanos, tales como tetracloruro de silicio e hidrógeno).

El cloro es también un subproducto y se extrae por lavado del gas residual (después de la absorción del cloruro de hidrógeno) con sosa cáustica para generar una solución de hipoclorito de sodio que, a su vez, se convierte en una solución de cloruro sódico mediante el tratamiento de aguas residuales.

Las propiedades de los productos de sílice pirogénica se pueden controlar variando los parámetros de proceso tales como materia prima, composición de la llama y temperatura de la llama.

5.2.2 Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice

Los procesos de producción, tanto de geles de sílice como de sílice precipitada, se pueden dividir en las siguientes operaciones unitarias: almacenamiento de la materia prima, síntesis, lavado (filtración sólido-líquido), secado, empaquetado y almacenamiento. De forma opcional, después de la etapa de secado, el producto puede ser molido, granulado o se puede tratar la superficie para conseguir un producto hidrofóbico. Estas etapas individuales se llevan a cabo en un proceso en continuo o discontinuo.

5.2.2.1 MATERIAS PRIMAS

Las materias primas, para la producción de sílice precipitada y gel de sílice, son soluciones acuosas de silicatos de metales alcalinos (p. ej. vidrio soluble) y ácidos, normalmente ácido sulfúrico. También se lleva a cabo la precipitación con ácido clorhídrico, organohalurosilanos, dióxido de carbono o combinaciones de estos últimos con ácidos minerales, pero son de menor importancia económica.

5.2.2.1.1 *Vidrio soluble*

El vidrio soluble ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; $n = 2$ a 4) es una solución acuosa de silicato de sodio (consúltese el documento BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio y la Sección 7.8). La producción industrial se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa se forma polvo de vidrio soluble a partir de arena y carbonato de sodio mezclando ambos componentes en un horno de vidrio a aproximadamente 1300 °C. En la segunda etapa este polvo se disuelve en un autoclave con agua, dando lugar a vidrio soluble. El vidrio soluble es incoloro, inodoro, no es inflamable pero es un líquido fuertemente alcalino (aprox. pH 11). Se caracteriza por su relación molar ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) y su contenido en sólidos.

5.2.2.1.2 *Ácido sulfúrico*

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un líquido incoloro, inodoro, no inflamable pero es fuertemente ácido que se caracteriza por su concentración (consúltese el documento BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoníaco, ácidos y fertilizantes LVIC-AAF).

5.2.2.1.3 *Almacenamiento de materia prima*

La solución de vidrio soluble se almacena normalmente en tanques cerrados de acero al carbono o de plástico reforzado con fibra aunque, en ocasiones, se utilizan otro tipo de tanques. Generalmente se emplean tanques con volúmenes de hasta 1000 m³. El aluminio, cinc, acero recubierto de cinc y vidrio no son materiales adecuados para tanques debido a su reacción con el vidrio soluble. Para impedir el congelamiento del vidrio soluble durante el invierno, es preferible colocar los tanques a cubierto dentro de las unidades de producción. No obstante, si los tanques se colocaran fuera, deberían estar aislados y calentados. Conviene evitar puntos calientes locales para que no se produzca la precipitación de sílice sólida.

El ácido sulfúrico se debería almacenar en tanques de acero cerrados con protección frente a la humedad. En el proceso de producción normalmente se utilizan capacidades de almacenamiento de unos 100 m³.

5.2.2.2 PROCESO DE PRODUCCIÓN – SÍLICE PRECIPITADA

El proceso de producción de sílice se puede dividir en los siguientes procesos y operaciones continuas o discontinuas: almacenamiento de la materia prima, síntesis (precipitación), filtración sólido-líquido, secado, almacenamiento, empa-

quetado y transporte. De forma opcional, el producto se puede moler, granular o tratar superficialmente después de la etapa de secado. En la Figura 5.10 se ilustra el proceso de producción.

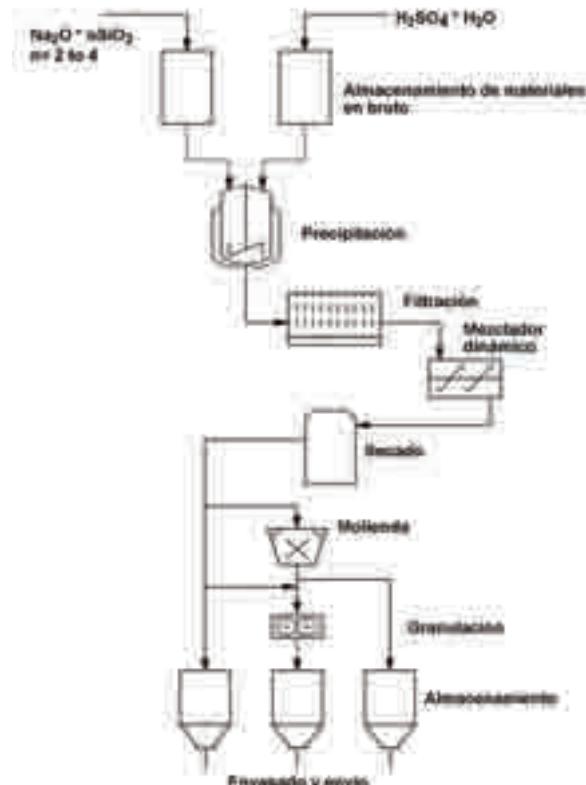
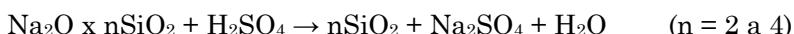


Figura 5.10: Diagrama de flujo para el proceso de producción de sílice precipitada. [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Nota: Este proceso también se puede aplicar para la producción de silicatos de metal como silicatos de calcio, magnesio o aluminio donde el ácido utilizado en la precipitación se reemplaza por soluciones de sales de metales.

5.2.2.2.1 Proceso de precipitación

En la reacción de soluciones de silicatos de metales alcalinos (p. ej. vidrio soluble) con ácidos minerales (p. ej. ácido sulfúrico), la sílice precipita de acuerdo con la siguiente ecuación:



A diferencia de los geles de sílice, que se producen bajo condiciones ácidas, en este caso la precipitación se lleva a cabo en un medio neutro o alcalino. El diseño del reactor y la variación de los parámetros de proceso pueden influir en las propiedades de la sílice precipitada.

Dependiendo de la aplicación deseada de la sílice, se deben seleccionar los parámetros de precipitación individual tales como temperatura ($40 - 95^{\circ}\text{C}$), pH (4,5 – 12,5), flujos, tiempo de residencia (hasta varias horas), energía de mezclado, geometría del reactor, etc. Si se regulan estos parámetros, se puede producir un amplio intervalo de productos de sílice con características diferentes. El contenido en sólidos de esta etapa se caracteriza normalmente por una densidad entre 50 y 200 g/l.

Aunque hasta la fecha se han registrado técnicas de precipitación en continuo, únicamente han logrado tener importancia económica los procesos de precipitación en discontinuo en recipientes agitados.

5.2.2.2.2 Proceso de filtración

La suspensión que proviene de la etapa de precipitación se filtra. Para ello, se utilizan filtros prensa normales, filtros prensa de membrana o filtros de banda/tambor. En comparación con los filtros prensa que operan en un ciclo discontinuo, los filtros de banda y tambor funcionan de forma continua. La elección del equipo depende de las propiedades y de la estructura de la sílice producida. El contenido en sólido de la torta de filtro normalmente varía de 15 a 25% en peso, dependiendo de la técnica de filtración utilizada. Después de la filtración, en la etapa de lavado posterior se eliminan las sales (normalmente se lleva a cabo en la zona de filtración). El nivel de sal retenido en el producto depende de la aplicación deseada de la sílice final.

5.2.2.2.3 Tratamiento de la torta de filtro

En algunos casos, con el fin de conseguir ciertas propiedades de producto, la torta de filtro se vuelve a suspender utilizando filtros de alta cizalla que posteriormente se llevan al proceso de secado.

5.2.2.2.4 Proceso de secado

La etapa de secado tiene lugar después de las etapas de filtrado y lavado de la suspensión de sílice que proviene del proceso de precipitación. Dado que el contenido en sólido del producto filtrado se halla en el intervalo de tan solo un 15 –

25% en peso, se deben evaporar alrededor de 400 a 600 kg de agua por cada 100 kg del producto final. Por tanto, el coste de secado representa una elevada proporción del total del coste de producción de sílice. La etapa de secado se realiza de acuerdo a diferentes procesos, dependiendo de las características exigidas para el producto final. A escala industrial se utilizan secadores de banda, secadores de turbina, secadores de reciclado, secadores de tambor rotatorio y secadores de pulverización. Esta etapa permite producir polvo finamente dividido y homogéneo con unas propiedades excelentes de absorción y de flujo libre.

5.2.2.2.5 *Proceso de molienda*

Después de la etapa de secado convencional, el producto está formado por granulados irregulares que deben ser molidos en molinos de chorro o en molinos mecánicos. Esta etapa requiere aire o vapor y mucha energía. Durante el proceso, se modifican principalmente la distribución granulométrica y las características de residuo de tamiz del producto.

5.2.2.2.6 *Proceso de granulado*

En ciertas aplicaciones, se requiere un producto libre de polvo. Para poder cumplir este requisito, se ha de granular el producto pulverizado secado o el producto molido. El granulado se realiza normalmente con equipos de granulación de tambor.

5.2.2.3 PROCESO DE PRODUCCIÓN- GEL DE SÍLICE

Al igual que ocurre con el proceso de sílice precipitada, los geles de sílice se producen por neutralización de silicatos acuosos de metales alcalinos con ácidos. A escala comercial, el proceso incluye la sección de dilución de la materia prima (opcional), la síntesis (formación de sol/gelificación), el lavado/envejecimiento y el secado seguido del tamizado, el molido o la modificación de la superficie dependiendo de la calidad exigida para el producto final. Las etapas posteriores tales como empaquetado, almacenamiento y transporte son comparables a los procedimientos utilizados en la sílice precipitada. En la Figura 5.11 se ilustra el proceso de producción.

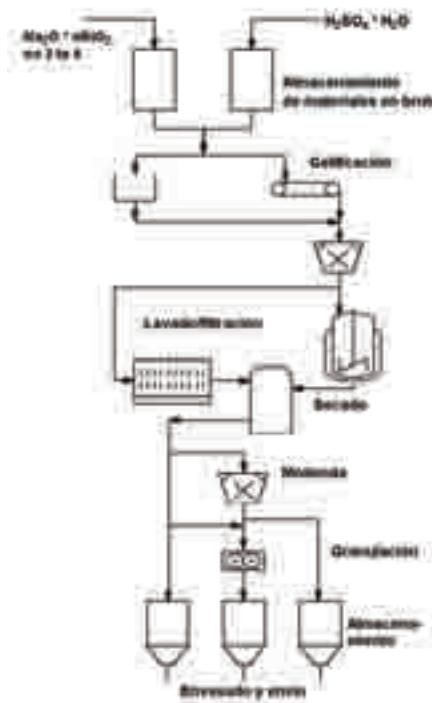


Figura 5.11: Diagrama de flujo para el proceso de producción de gel de sílice.
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.2.3.1 Síntesis

La primera etapa de síntesis incluye la formación de un hidrosol, que se produce mediante un mezclado controlado de vidrio soluble y ácido sulfúrico diluido. En alguna ocasión se pueden utilizar otros ácidos.

La acidez (pH) y el contenido en SiO_2 de este hidrosol vienen determinados por la concentración de las materias primas y por su proporción de mezcla. La etapa de hidrosol abarca desde el punto de mezclado de las materias primas hasta el inicio de la solidificación, que se caracteriza por un repentino aumento de la viscosidad, un peso molecular medio y un módulo de elasticidad. Durante la etapa de formación del sol, se forma un intermedio inestable, ácido ortosilícico monómero, que rápidamente se somete a una reacción de condensación catalizada por el ácido que da lugar a la formación de oligómeros. Cuando el peso molecular alcanza aproximadamente el valor de 6000, se observa un repentino aumento de la viscosidad y del módulo de elasticidad. Este aumento marca la transformación

de sol a gel que posteriormente desarrollará su estructura interna. En el estado de hidrogel, se generan grandes aglomerados que se entrecruzan para formar una estructura abierta de cadenas ramificadas. La elección de las condiciones de gelificación puede definir el tamaño de partícula y la forma del hidrogel; los procesos industriales forman normalmente o trozos o perlas esféricas.

5.2.2.3.2 *Lavado/ envejecimiento*

Durante el proceso de lavado posterior, se elimina el excedente de sales con el fin de purificar el gel aunque esto también provoca cambios estructurales en la estructura del gel. Una elección apropiada de las condiciones de lavado (p. ej. pH, temperatura, tiempo) se pueden conseguir diferentes áreas de superficie específica para el hidrogel purificado. El lavado se puede realizar tanto en lechos fijos como lodos que funcionan en continuo o en discontinuo. El hidrogel formado tiene una estructura continua que crea una red tridimensional de poros llenos de agua. El volumen total de poros por unidad de masa se denomina “volumen de poro” y es una característica específica de cada tipo de gel.

5.2.2.3.3 *Secado*

Aunque la sílice como hidrogel se puede utilizar en unas pocas aplicaciones, en la mayoría de los casos se puede secar. Durante el proceso de secado, la tensión de la superficie del disolvente en los poros puede reducir el volumen del hidrogel. Cuando el secado es lento, como el agua se evapora del hidrogel de sílice, la estructura se colapsa gradualmente debido a la tensión superficial del agua. Finalmente se alcanza un punto en el que la estructura de gel ya no se contrae más a pesar de que el agua sigue evaporando. En este punto el gel se denomina xerogel. Un secado rápido puede reducir la contracción y la eliminación de agua, mediante un intercambio de disolvente seguido del secado, tiene el mismo efecto. Los materiales que se secan con pérdida de volumen de poro insignificante se conocen como aerogeles. Para mantener el volumen de poro se pueden aplicar condiciones de secado subcríticas o supercríticas, pero estas técnicas carecen de relevancia industrial. Los hidrogeles comerciales suelen mostrar un contenido de agua entre 50 y 70%. Además, como la eliminación del agua de los poros se controla por difusión (por lo tanto requiere mayores tiempos de secado o temperaturas más elevadas), esto se combina para generar un método de secado muy eficiente pero que consume mucha energía. Dado que la elección del equipo de secado influye en el volumen de poro del xerogel se aplican varias técnicas de secado a escala industrial, p. ej. secadores de bandeja, secadores de banda, secadores de reciclado, secadores de lecho fijo y secadores flash. Además, las suspensiones de sílice se pueden secar también por pulverización.

5.2.2.3.4 *Postsecado*

El xerogel ahora se puede tamizar, en caso de que se necesite un material poco fino como el empleado en aplicaciones de adsorción, o se puede moler para otras aplicaciones. Dependiendo del tamaño de partícula y de la distribución granulométrica requeridos los geles de sílice se muelen utilizando molinos de chorro o molinos mecánicos.

5.2.2.3.5 *Almacenamiento*

El gel de sílice se debería almacenar en contenedores sellados para mantener la calidad del producto, en especial para evitar la adsorción o desorción de humedad.

5.2.2.4 PARÁMETROS CLAVE DEL PROCESO – SÍLICE AMORFA SINTÉTICA PRECIPITADA Y GEL DE SÍLICE

5.2.2.4.1 *Proceso en etapa húmeda*

La etapa húmeda del proceso consiste básicamente de la desestabilización de una solución acuosa de silicato de sodio mediante la adición de ácido sulfúrico para producir sílice sintética. Dependiendo del orden de adición, el pH, la temperatura y las concentraciones, el producto resultante puede ser sílice precipitada, gel de sílice o una combinación de productos. El gel de sílice o el lodo de sílice precipitada se lavan posteriormente y se concentran en unidades de proceso secuenciales o combinadas.

El principal impacto medioambiental de la etapa húmeda del proceso es la generación de aguas residuales. Las características de las aguas residuales que tienen posibles efectos medioambientales son:

- volumen del efluente
- sólidos en suspensión
- pH
- temperatura
- contenido en sulfato sódico.

El empleo de agua y, por tanto, la cantidad de aguas residuales generadas, está en gran medida determinado por las propiedades exigidas para el producto. Las concentraciones (dilución) de silicato de sodio y ácido sulfúrico deben estar controladas con precisión para obtener el producto de sílice necesario. El subproducto de sulfato de sodio formado en la reacción es perjudicial para la mayor parte

de las aplicaciones donde se utiliza sílice y, por tanto, debe ser eliminado mediante lavado.

A continuación se describen los procedimientos de control para los principales parámetros medioambientales.

Volumen del efluente

El volumen del efluente generado depende de la operación de lavado/concentración de filtros. Además, el tipo de sílice producido influirá en el volumen de efluente generado. La calidad del producto depende en gran medida de las etapas de lavado para lograr la pureza de la sílice necesaria. Por ejemplo, el contenido en sulfato de sodio (Na_2SO_4) es un factor restrictivo en el uso de sílice en la industria alimentaria y, por tanto, debe ser eliminado con una alta eficiencia.

Sólidos en suspensión

El funcionamiento y el cuidado adecuados del lavado/concentración de los filtros desempeñan un papel importante en el control de los sólidos en suspensión en los efluentes que provienen de la producción de sílice. Cuando sea necesario, se pueden obtener reducciones posteriores de los sólidos en suspensión de los efluentes mediante la aplicación de alguna tecnología estándar de tratamiento de efluentes (sedimentación, floculación, filtrado, etc.).

Ajuste del pH

El pH de las aguas residuales generadas en el proceso húmedo de sílice depende del tipo de sílice producido. Antes de descargar el efluente a cursos de agua natural o al mar, el pH se puede ajustar al nivel requerido mediante adición ácido/álcali.

Temperatura

La temperatura de los efluentes del proceso húmedo de sílice es lo suficientemente elevada como para ser utilizada en el proceso de calentamiento de agua y es económicamente viable para la recuperación del calor. Al objeto de mejorar la eficiencia en el lavado, el agua de lavado se puede calentar mediante el gas de escape del proceso de secado. Las temperaturas más elevadas de la torta de filtro permiten además ahorrar energía en la etapa de secado.

Sulfato sódico

Por norma general, la concentración de sulfato sódico es demasiado baja para que su recuperación sea económicamente viable. Tal y como se indica en la Sección 5.4.2.1 la mayor parte de las técnicas de recuperación o minimización acareen problemas.

5.2.2.4.2 *Proceso en etapa de secado*

Antes de la etapa de secado, el lodo de sílice se concentra mediante filtrado. A menudo el lavado y la concentración de lodo se suelen realizar en la misma unidad de proceso, normalmente un filtro prensa o un filtro de tambor/disco. El lodo o la torta de filtro del proceso húmedo se seca, se muele y se empaqueta en operaciones separadas de secado. El lodo o la torta de filtro se introduce en un secador (de pulverización, lecho fluidificado, tambor, etc.), donde el agua se evapora para obtener básicamente producto de sílice seca.

La cantidad de agua que se evapora por tonelada de producto de sílice seca depende de lo siguiente:

- tipo de sílice (absorción)
- separación de líquidos y sólidos
- tecnología de secado.

A la etapa de secado le siguen otras operaciones de proceso como:

- molienda y/o granulado
- empaquetado.

Tipo de sílice

El tipo de sílice (principalmente la absorción de la sílice) es el factor más importante que afecta a las emisiones del proceso de secado. La cantidad de agua que ha de evaporarse puede ser de 4 a 6 toneladas por tonelada de producto de sílice. Cabe señalar que la estructura de los distintos tipos de producto de sílice es una propiedad específica del producto y no se puede modificar sin alterar la funcionalidad del producto.

Separación de líquidos y sólidos

El filtro de concentración en el proceso húmedo se utiliza para deshidratar el lodo de sílice y así reducir la cantidad de agua que se tiene que evaporar para obtener un producto seco. Los diferentes tipos de filtros pueden ser más o menos efectivos para la deshidratación. Con los filtros prensa generalmente se producen niveles de agua inferiores en la torta de filtro que con los filtros de vacío. En vista de ello, la elección del filtro está directamente relacionada con el consumo energético en la etapa de secado. La elección del tipo de filtro y del tipo de secador también están estrechamente vinculadas en tanto que algunos secadores únicamente funcionan con alimentación de lodo mientras que otros funcionan mejor con torta de filtro. Los secadores que funcionan con torta de filtro pueden aprovecharse de los niveles de agua inferiores de la torta de filtro que se pueden obtener con los filtros prensa. La operación de filtrado se debe optimizar para cada tipo de producto de sílice con el fin de obtener el nivel de agua más bajo

possible en la torta de filtro. El mantenimiento del medio de filtración es otro elemento clave para mantener un funcionamiento óptimo de la unidad de filtración.

Tecnología de secado

Como se ha descrito más arriba, los secadores se pueden alimentar con lodo o con torta de filtro. Un equipo de secado moderno, que funcione correctamente y que utilice altas temperaturas de entrada, alcanzará un elevado nivel de eficiencia térmica. Sin embargo, algunos productos de sílice se forman en el proceso de secado para dar lugar a una distribución granulométrica controlada lo que puede influir en la eficiencia térmica global. En términos generales, la etapa de secado es un proceso muy maduro y los impulsores de la economía del proceso conducen automáticamente a reducir las emisiones junto con costes de secado óptimos. Los volúmenes de emisión y los niveles de CO₂ están estrechamente vinculados con el tipo de secador y con el funcionamiento del mismo. Para las partículas, los secadores están siempre equipados con un equipo de recogida de polvo, normalmente filtros de mangas. Otras técnicas de control comprenden lavadores Venturi y ciclones seguidos de un lavador o un filtro de mangas. La desventaja de utilizar sistemas de lavado es la generación de aguas residuales contaminadas, las cuales requieren su propio tratamiento. Para las emisiones a la atmósfera con alto contenido en humedad, los lavadores Venturi son la única solución de limpieza eficiente.

Molido y/o granulado

Los molinos y los granuladores se utilizan para controlar el tamaño de partícula del producto acabado de sílice. Los molinos se utilizan para la reducción del tamaño de partícula y normalmente son variaciones de los molinos de martillo o de los molinos de chorro. Estas unidades son las principales consumidoras de energía en una planta de sílice. Los granuladores se utilizan para aumentar el tamaño de la partícula de sílice, principalmente para mejorar la manipulación y reducir el polvo. La entrada y la salida a los molinos y a los granuladores a menudo se realizan mediante sistemas de ventilación equipados con filtros de mangas para la recuperación del producto y para la extracción de polvo.

Envasado

El envasado se suele llevar a cabo utilizando máquinas automáticas o manuales que rellenan bolsas de papel o de plástico de 5 a 25 kg, grandes bolsas de 100 a 1000 kg o contenedores silo, dependiendo de las necesidades del consumidor. Estas máquinas embolsadoras están siempre equipadas con sus propios sistemas de aspiración de polvo y control para minimizar la emisión de partículas pero, sin embargo, también se recomienda que las áreas de envasado estén bien ventiladas y sean independientes.

5.2.3 Manipulación y transporte de la sílice amorfa sintética

El producto final se transporta neumáticamente a un silo donde se almacena y se transporta a granel o en bolsas. El transporte requiere aire pero los volúmenes necesarios varían dependiendo del producto que se está manejando. En lo que respecta a la calidad y a los costes de inversión /costes operativos puede resultar más adecuado un sistema de transporte en etapa concentrada o en etapa diluida dependiendo de cada caso concreto. Cuanto menos aire se necesite para el transporte, menor puede ser el área de los filtros del silo individual.

Los filtros de silo pueden ser filtros de chorro de bujía o filtros de mangas y ambos reducen la emisión global de polvo. Además del aire utilizado para transporte, también se emplea aire en silos para volver a fluidizar el polvo después de un largo periodo de almacenamiento. Las tuberías metálicas y silos para transporte y almacenamiento son los que se utilizan de forma estándar en la industria normal.

El embolsado de la sílice en bolsas de papel multicapas o de plástico se realiza utilizando maquinaria estándar de envasado de polvo tales como: empaquetadoras de turbina, empaquetadoras de aire, empaquetadoras de vacío, empaquetadoras de tornillo etc. con el equipo adecuado para minimizar la exposición de los trabajadores. Además de las bolsas, el producto también se puede envasar en contenedores a granel (p. ej. grandes bolsas) o se envía por tren o en camiones. La sílice amorfa sintética se transporta normalmente por carretera, tren y mar en bolsas, bolsas grandes, contenedores a granel y en silos de camiones cisterna. Las unidades estándar de envío son bolsas sobre palets. Para limitar la absorción de algunos palets se envuelven en film retráctil, p. ej. en láminas de PE. De acuerdo con las normas internacionales, la sílice amorfa sintética no está clasificada como material peligroso.

5.2.4 Proceso y tendencias de producto

A escala industrial, la sílice amorfa sintética se vuelve hidrofóbica mediante modificación de la superficie con compuestos orgánicos de silicio. La superficie modificada de la sílice amorfa sintética se puede obtener tanto por tratamiento físico como químico. Los métodos para la modificación química de la superficie de las partículas de sílice, p. ej. silitación, son numerosos y variados. Los agentes de tratamiento más comunes son compuestos de organosiliconas como fluidos de dimetildiclorosilano, hexametildisilazano y polidimetilsiloxano.

5.3 Consumo actual y niveles de emisión

5.3.1 Sílice amorfa sintética pirogénica

El campo de aplicación de esta sección está relacionado con la Figura 5.8 donde se presentan las unidades principales del proceso de producción.

5.3.1.1 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y ENERGÍA

5.3.1.1.1 *Materias primas*

Para la producción de sílice pirogénica se necesitan silanos, hidrógeno y aire. En la Tabla 5.5, se muestran los valores típicos para las materias primas utilizadas:

Materias primas	Demanda por tonelada de sílice
Silano	2500 – 2900 kg
Hidrógeno	~ 1000 Nm ³

Tabla 5.5: Consumo de materias primas – sílice amorfa sintética pirogénica
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.1.2 *Consumo energético*

La energía se consume para calentar el gas hidrógeno y el aire de combustión, para evaporar los clorosilanos (y/o metilclorosilanos), así como para eliminar el ácido clorhídrico residual de la superficie de sílice. En los valores de consumo energético mostrados en la Tabla 5.6, se incluye también la recuperación de energía para el HCl.

Consumo energético	GJ/t sílice
Valor típico	15 – 18

Tabla 5.6: Consumo energético – sílice amorfa sintética pirogénica
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2 NIVELES DE EMISIÓN

5.3.1.2.1 *Emisiones a la atmósfera*

Los puntos de emisión son principalmente el gas residual que abandona el sistema de lavado por absorción y la ventilación del aire transportador que proviene de los silos de almacenamiento hacia la atmósfera y se muestra en la Tabla 5.7 a continuación:

Concentraciones de emisión	mg/Nm ³	kg/t de sílice
Partículas	<50	<0,3
CO(*)	<3500	
NOx	<50	<0,1
Cl ₂	<10	<0,05
HCl	<10	<0,1
CVO	<50	<0,3
CO ₂ directamente del proceso(**)		<640

(*) depende del diseño del proceso
 (**) depende de la materia prima de silano. Para ciertos alquilsilanos <750 kg/t de sílice.
 Notas:
 1) De acuerdo con TA Luft 2002, las concentraciones de partículas y Cl₂ son mucho menores, partículas <20 mg/Nm³ y Cl₂ <3 mg/Nm³.
 2) Los niveles de emisión de CVO son <20 mg/Nm³ y 0,1 kg/t de sílice.
 3) Consultese también la Sección 8.2.3 y el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Tabla 5.7: Concentraciones de emisión y valores de emisión – sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2.2 *Vertidos al agua*

En el proceso de sílice pirogénica, los vertidos al agua despiertan un interés limitado. Las aguas residuales se componen principalmente de soluciones acuosas de NaCl, generadas por el tratamiento del hipoclorito con pequeñas cantidades de otros materiales, lo que da lugar a partículas más pequeñas y a aportaciones de DQO al efluente. Las temperaturas de descarga de las aguas residuales a cursos de agua nacionales están al nivel de los 30°C.

5.3.1.2.3 *Residuos sólidos*

Como se observa en la Tabla 5.8 que se muestra a continuación, dependiendo de los procesos de producción individual de la sílice pirogénica únicamente se generan cantidades muy pequeñas de residuos sólidos. El producto por sí solo no se clasifica como residuo peligroso.

Clasificación residuos	Cantidad
Residuos peligrosos*	<2 kg/t
Residuos no peligrosos	<10 kg/t

* basados en la clasificación EWC (catálogo de residuos europeo), incluye p. ej. aceite, materias primas residuales

Tabla 5.8: Clasificación de residuos – sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.3 Aspectos medioambientales

5.3.1.3.1 *Recuperación de residuos y energía*

El reciclado del ácido clorhídrico, el agua y la energía se integran en la planta de producción de sílice pirogénica lo que permite reducir el impacto medioambiental del proceso y los costes de producción. En la medida de lo posible también se procede al reciclado del material de embalaje (palets, bolsas grandes) del proceso de fabricación. Como se muestra en la Tabla 5.9 la recuperación energética depende de las condiciones locales, incluyendo la configuración de las plantas, el programa de producción, los tipos de materias primas necesarios para la fabricación de productos y su disponibilidad en las instalaciones, el mercado local de venta/utilización de la energía así como también la configuración y la topografía local. En cada caso, se debe tener en consideración la viabilidad de los aspectos económicos globales.

Reciclado	Cantidad
Recuperación embalaje	<10 kg/t
Recuperación energía	hasta 6 GJ/t

Tabla 5.9: Reciclado de material de embalaje y energía – sílice amorfa sintética pirogénica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2 Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice

5.3.2.1 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y ENERGÍA

En las siguientes secciones, se muestran los datos que reflejan los valores medios y los intervalos para los parámetros clave de entrada/salida relacionados con la producción de sílice precipitada y gel de sílice.

El reciclado de materias primas, agua y energía forma parte del proceso de producción de sílice y se lleva a cabo para reducir no sólo el impacto medioambiental sino también los costes de producción.

5.3.2.1.1 *Materias primas y entradas de agua*

Como se muestra en la Tabla 5.10 más abajo, en la producción de sílice precipitada y de gel de sílice se utilizan dos materias primas principales junto con el agua (para el proceso de lavado).

Materias primas	Demanda por tonelada de sílice
Ácido sulfúrico (96%)	0,66 t
Vidrio soluble (27% SiO ₂)	3,90 t
Agua	~ 40 m ³

Tabla 5.10: Demanda de materias primas – sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.2 *Consumo energético*

La demanda energética más importante se produce en la etapa de secado de la producción de sílice. Dependiendo de la tecnología utilizada (secadores directos quemados por gas natural, secadores indirectos que utilizan aire caliente) la energía necesaria se produce mediante procesos de quemado o procesos de intercambio de calor utilizando vapor a alta presión. En la Tabla 5.11 se resume la energía empleada en la producción de sílice:

Consumo energético	GJ/t de sílice
Valor típico	15 – 24

Tabla 5.11: Consumo energético – sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.3 *Residuos sólidos*

Como se muestra en la Tabla 5.12, sólo se generan pequeñas cantidades de residuos sólidos debido al proceso de producción de sílice precipitada y gel de sílice. La generación de residuos peligrosos (normalmente aceite de lubricación, limpieza de tanques, etc.) no se considera relevante para la producción de sílice amorfa y sus procesos relacionados (menos de 0,2% por tonelada de sílice producida). El reciclado de residuos, en el proceso de producción, también se realiza cuando es posible.

Clasificación de residuos	Cantidad (kg/t de sílice)
Residuos no peligrosos a vertederos	
valor medio	29
valor superior	99 *
Para incineración (media)	0,5 **

* incluye derrames de materiales, residuos de embalaje y lodos húmedos provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales in situ.
** Materiales para embalaje

Tabla 5.12: Generación de residuos – sílice amorfa sintética precipitada y gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.4 *Vertidos al agua*

Como se ha descrito anteriormente, la sílice producida necesita ser lavada para eliminar las sales solubles (p. ej. Na₂SO₄). Las aguas residuales de este proceso se descargan normalmente a cursos de agua natural (ríos, mar) después de pasar a través de las plantas de tratamiento de agua residual. En la Tabla 5.13 a continuación se muestra el agua residual generada.

Generación aguas residuales	m ³ por t de sílice
Valor medio	35
Valor superior	46
Valor inferior	21

Tabla 5.13: Generación de aguas residuales – sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.2 NIVELES DE EMISIÓN

Las dos emisiones más importantes provienen de la producción de sílice precipitada y gel de sílice.

5.3.2.2.1 *Emisiones a la atmósfera*

Las emisiones de polvo se suelen dar durante el proceso de secado. El volumen de emisión de gases en la salida de la sección de secado y la cantidad de partículas emitidas dependen de la tecnología de secado utilizada (directa/indirecta) y se muestran en la Tabla 5.14 y Tabla 5.15.

Emisiones de polvo	Cantidad (kg/t de sílice)
Emisiones medias de partículas	1,3
Proceso lento de secado indirecto con elevados volúmenes de aire, envejecimiento de gel de sílice	3,3
Proceso de secado rápido para sílice precipitada, p. ej. secadores de pulverización o secadores flash	0,7

Notas:

- 1) Cuando se tienen en consideración volúmenes típicos de emisión, como en la Tabla 5.15 a continuación, las concentraciones de polvo resultantes son: para gel de sílice ~37 mg/m³ de salida de aire y para sílice precipitada ~28 mg/m³ de salida de aire.
- 2) De acuerdo con la TA Luft 2002, las concentraciones de partículas son mucho menores, es decir <20 mg/Nm³.
- 3) Una planta holandesa tiene estándares de emisión para partículas de <10 mg/Nm³ pero ha de cumplir el nuevo estándar NeR para polvo de <5mg/Nm³.
- 4) Véase también la Sección 8.2.3 y el documento BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Tabla 5.14: Emisiones de polvo – sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Cabe destacar que el proceso de secado por sí sólo tiene una gran influencia en las propiedades deseadas del producto y no puede ser modificado fácilmente sin que afecte a la calidad del producto.

Detalles del proceso	Volumen (m ³ /t de sílice)
Gel de sílice (secado lento indirecto)	~ 90000
Sílice precipitada (proceso rápido de secado)	~ 25000

Tabla 5.15: Volúmenes de emisión típicos – sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

En el proceso de secado directo quemado con gas natural, se emite también CO y NOx. Si se utilizan otros combustibles (petróleo o carbón), se generará también SO₂.

En la Tabla 5.16 que se observa a continuación, se muestran las emisiones que provienen de las unidades de combustión directamente relacionadas con el proceso de producción de sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice.

Emisiones	Cantidad (kg/t de sílice)	
CO	media	0,825
	superior	1,5
NOx	media	0,723
	superior	2,375

Tabla 5.16: Emisiones provenientes de las unidades de combustión para la producción de sílice precipitada y gel de silice [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Cabe señalar (como es el caso de Finlandia), que no hay informe de las emisiones de CO de todas las plantas de sílice precipitada. [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.3.2.2.2 *Vertidos al agua*

En el proceso de silicato de sodio/ácido sulfúrico, las emisiones principales son de subproductos del proceso, normalmente Na_2SO_4 acuoso junto con pequeñas cantidades de otros materiales como por ejemplo partículas, sustancias contaminantes, caracterizados por la demanda química de oxígeno y en algunos casos cloruros. Las temperaturas de las descargas de aguas residuales, a los cursos de agua natural, están situadas en el intervalo de 30 a 40 °C. Los valores de pH de las descargas de aguas residuales se encuentran normalmente en el intervalo de 5,5 a 9,0 y, en la mayor parte de los casos, se necesita un tratamiento de pH.

El parámetro medio para la demanda química de oxígeno es de 1,2 kg/t de sílice que proviene de impurezas orgánicas de las materias primas o de aditivos utilizados para eliminar los iones metálicos durante el proceso de lavado.

La descarga de partículas a cursos de agua natural alcanza, por término medio, los 6,6 kg/t de sílice. Sin embargo, en el caso de Finlandia (que produce más sílices abrasivas con propiedades de sedimentación mucho mejores y, por tanto, puede lograr valores inferiores si se compara con una planta normal) con un volumen medio de aguas residuales de 35 m³/t de sílice y un contenido en sólidos de 50 mg/l después de la eliminación de sólidos, la descarga de partículas puede ser de 1,75 kg/t de sílice. [85, EIPPCB, 2004-2005].

El sulfato, normalmente expresado como contenido de sulfato de sodio en el agua residual, tiene un valor de hasta 588 kg/t de sílice ya que se genera durante la síntesis de sílice en calidad de subproducto. [49, CEFIC-ASASP, 2002]. La separación de este contaminante no suele ser viable desde el punto de vista económico (véase la Sección 5.4.2.1).

5.3.2.3 ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES

Reciclado del producto

Los productos de sílice se utilizan como ingredientes en muchos tipos de productos y preparados (véase la Sección 5.1.3, p. ej. neumáticos, caucho, pinturas, papel, pasta de dientes, etc.). La recuperación de la sílice mediante reciclado directo no es, por tanto, una opción viable. Mientras que el material fuera de especificaciones puede, hasta cierto límite, ser reciclado en el proceso, los sólidos separados de las aguas residuales son mucho más difíciles de reciclar ya que el material está compuesto de varios productos y puede contener impurezas.

Contaminación accidental

Cuando se manejan materiales químicos, siempre hay un riesgo de contaminación accidental. Sin embargo, los productos de sílice precipitada y de gel de sílice tienen un riesgo muy bajo y están clasificados como no peligrosos para los seres humanos y para el medio ambiente. La sílice se compone básicamente de SiO₂ en un 100%, un material habitual en suelos y en el medio ambiente. A pesar de que no existe preocupación por los productos finales, sí hay riesgos relacionados con los procedimientos de manipulación de las materias primas, el ácido sulfúrico y el vidrio soluble. Sin embargo, estos riesgos son bien conocidos y todas las compañías adoptan las medidas necesarias para garantizar la manipulación de estos materiales.

5.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de proceso, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procesos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben tenerse en cuenta a la hora definir las MTD, y las técnicas de esta sección se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida de lo posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD.

Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 5.17:

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

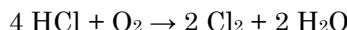
Tabla 17: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9, que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (consúltense el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

5.4.1 Sílice amorfa sintética pirogénica

La fabricación de sílice pirogénica utiliza como materias primas hidrógeno, aire y mezclas variadas de silanos clorados (véase la Sección 5.2.1). Después de un enfriamiento rápido, el equilibrio termodinámico favorece la formación de cloruro de hidrógeno (HCl). Sin embargo, debido a la presencia de oxígeno en exceso y a las limitaciones cinéticas, entre un 6 y un 10% del total de átomos de cloro están presentes en el gas residual expresado como cloro (Cl_2). A continuación se muestra la reacción de Deacon que controla la relación entre cloro y cloruro de hidrógeno:



La masa total del HCl que se desprende depende de la relación entre los tipos de materia prima que reaccionan, sin embargo, siempre se considera un valor significativo ya que prácticamente duplica al de la sílice pirogénica producida. Este debe ser recuperado con el fin de conseguir un proceso aceptable desde el punto de vista económico y medioambiental. Dependiendo de los requisitos para la producción de sílice y de la mezcla de materias primas que se utilice, justo después de la reacción, el gas residual contiene entre un 10 – 20% de ácido clorhídrico y entre un 1 – 3% de cloro [49, CEFIC-ASASP, 2002]. El HCl que es soluble se recupera del gas residual de proceso después de ser separado de la sílice mediante un proceso de absorción húmedo. Este proceso de absorción de HCl primario se considera una etapa íntegra en la fabricación de sílice pirogénica (medida integrada en el proceso). No obstante, se estudia en la sección 5.4.1.4 puesto que tiene influencia en la reducción del impacto medioambiental de la producción de sílice. El cloro es poco soluble en agua y pasa a través del proceso de absorción. Está presente en cantidades y concentraciones demasiado bajas para ser recuperado directamente pero, debido a sus posibles efectos adversos sobre el medio ambiente, la concentración de cloro se reduce hasta un máximo de cerca de 10 mg/m³ en el gas residual del proceso antes de su descarga a la atmósfera. Hay varias técnicas viables para reducir los niveles de emisión de cloro dependiendo del diseño exacto de la planta de sílice pirogénica. A continuación se describen las técnicas que más se utilizan:

Medidas integradas en el proceso para reducir los niveles de emisión de cloro.

- inyección de hidrógeno
- inyección de metano y de hidrógeno
- incineración.

La eliminación de cloro puede tener lugar antes o después de la absorción primaria de HCl. Las medidas de inyección de hidrógeno y metano/hidrógeno tienen

lugar antes de la absorción primaria de HCl y se describen en las secciones 5.4.1.1 y 5.4.1.2 respectivamente. La incineración se utiliza después de la absorción primaria de HCl y requiere un proceso de absorción secundario para recuperar el HCl generado durante la incineración. Esta medida se describe en la sección 5.4.1.3. La Tabla 5.18 ofrece una comparativa de las opciones de reducción de cloro integradas en el proceso.

	Inyección de H ₂	Inyección de CH ₄ /H ₂	Incineración
Cloro residual (mg/m ³)	300	300 – 1200	40
Clorometanos residuales (mg/m ³)	0	25 – 50	0
CO residual (mg/m ³)	0	<3500	0
CO ₂ residual (mg/m ³) (*)	0	3000 – 11000	5000 – 14000
Consumo de hidrógeno (kg/t de sílice)	10	0 – 6	0
Consumo de metano (kg/t de sílice)	0	15 – 40	300
Consumo de nitrógeno (kg/t de sílice)	50	0	0
Coste de capital	Bajo	Bajo	Alto

(*) Los valores no incluyen la aportación de CO₂ de la materia prima

Tabla 5.18: Comparativa de las opciones de reducción de cloro integradas en el proceso [49, CEFIC-ASASP, 2002]

A raíz de la utilización de una (o más) medidas integradas en el proceso para reducir los niveles de emisión de Cl₂, todos los fabricantes emplean un lavador cáustico al final del proceso para reducir las concentraciones de cloro.

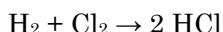
Medidas de final de proceso

Se emplea el lavado del gas residual y el tratamiento de hipoclorito de sodio – véase la Sección 5.4.1.5.

5.4.1.1 REDUCCIÓN DE CLORO POR INYECCIÓN DE HIDRÓGENO

Descripción

La inyección de hidrógeno se utiliza para convertir el cloro del gas residual en el cloruro de hidrógeno y tiene una eficiencia de conversión de alrededor del 99%. Otra de sus ventajas es que la conversión de HCl tiene lugar en la zona de refrigeración inmediatamente después de la reacción de la sílice y, por tanto, sólo se requiere una etapa de absorción de cloruro de hidrógeno y, de esta forma, el HCl se recupera con mayor facilidad. A continuación se muestra la reacción entre el hidrógeno y el cloro:



La reacción tiene lugar entre 550 – 650 °C generando una concentración final de cloro en el gas residual de aproximadamente 300 mg/m³. De esta forma si se

utiliza la inyección de hidrógeno, la concentración final de cloro es todavía lo suficientemente elevada para justificar un tratamiento adicional de final de proceso, antes de que el gas residual sea descargado a la atmósfera (véase la sección 5.4.1.5).

La reacción es muy rápida y, por tanto, es necesario un mezclado rápido e íntegro con el fin de conseguir una eficiencia de conversión elevada. Esto resulta complicado de conseguir únicamente con hidrógeno debido a que la masa molecular de una molécula de hidrógeno es muy baja por lo que, por naturaleza, posee un bajo ímpetu. Este problema se soluciona mediante mezclado con nitrógeno, una molécula mucho más pesada que el hidrógeno. Esta mezcla de gases permite un mezclado mucho más exhaustivo y completo en el flujo de gas del proceso.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de cloro (reducción del contenido de cloro en el gas residual mediante su conversión a HCl, ya que es mucho más fácil de lavar en una etapa única de absorción).

Efectos cruzados

Utilizando esta técnica se requiere energía adicional para la producción de hidrógeno y nitrógeno.

Datos operativos

Con la tecnología de inyección de hidrógeno se pueden reducir los niveles de cloro en el gas residual del proceso proveniente de la fabricación de sílice pirogénica de aproximadamente un 1 a un 3% a 300mg/m³. Véanse también los datos de la Tabla 5.18.

Aplicación

Aplicable a todas las instalaciones que producen sílice amorfa pirogénica.

Economía

No se han aportado datos aparte de los que se han incluido anteriormente en la Tabla 5.18.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente (reducción importante del contenido de Cl₂ en el gas residual).

Ejemplos de plantas

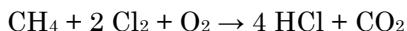
No se han aportado datos. Esta técnica se utiliza en algunas plantas de sílice pirogénica descritas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.2 REDUCCIÓN DE CLORO POR INYECCIÓN DE METANO Y DE HIDRÓGENO

Descripción

La ventaja de la reacción de metano (gas natural) con cloro para formar cloruro de hidrógeno justo después de la reacción es, una vez más, que sólo se necesita una etapa de absorción de cloruro de hidrógeno y que se facilita la recuperación de HCl. La reacción se muestra a continuación:



Tal y como se desprende de la anterior ecuación, para que la reacción tenga lugar es necesaria una cantidad importante de oxígeno en el flujo del gas residual. La reacción ha de tener lugar a temperaturas entre 650 - 750°C, sin embargo, debido a la formación de varias especies de clorometanos (clorometano – CH₃Cl, cloruro de metileno – CH₂Cl₂, cloroformo – CHCl₃ y tetracloruro de carbono – CCl₄) a temperaturas inferiores, es preferible que el intervalo de temperaturas sea del orden de 700 – 750 °C.

Utilizando este método, cerca del 98 – 99% de cloro se convierte en cloruro de hidrógeno. Se pueden obtener niveles de conversión superiores pero esto implica una mayor formación de clorometano. Un control cuidadoso de la temperatura de funcionamiento dentro del intervalo óptimo puede limitar la generación total de clorometano a cerca de 100 mg/m³. Los clorometanos, que se forman durante la conversión de cloro a cloruro de hidrógeno, se convierten ellos mismos en cloruro de hidrógeno mediante la inyección de un flujo de hidrógeno “de pulido”, ya que el gas residual se enfriá en las etapas posteriores del proceso. Esto reduce el nivel de clorometano en el gas residual por debajo de 50 mg/m³.

Una nueva tecnología de control consiste en la instalación y el funcionamiento preciso de múltiples puntos de inyección de metano y de hidrógeno junto con un barrido automático y una selección de los puntos óptimos para las condiciones de operación. De esta forma se podrían conseguir niveles inferiores de cloro y, al mismo tiempo, se generarían niveles muy bajos de clorometanos. La teoría de esta reacción predice la formación de niveles muy bajos de monóxido de carbono (CO). En la práctica, sin embargo, la falta de radicales hidrógeno impide la formación de radicales HCO por reacción con CO y, por tanto, la oxidación puede impedir que se concluya y que se forme dióxido de carbono (CO₂). Unas condiciones de reacción de esta índole pueden dar lugar a contenidos más elevados de CO pero, con un control cuidadoso de la temperatura y de los flujos de inyección,

la generación de CO se puede controlar en el intervalo de aproximadamente 2000 – 3500 mg/m³.

En resumen, con la tecnología de inyección de metano y de hidrógeno se pueden reducir los niveles de cloro en el gas residual del proceso proveniente de la fabricación de sílice pirogénica de un 1 a un 3% a 300 – 1200 mg/m³.

Este método de reducción, mediante conversión del cloro en cloruro de hidrógeno, obtiene descensos significativos de cloro en el gas residual, lo que permite su recuperación y reutilización. Sin embargo, la cantidad de cloro residual aún es suficiente para justificar un tratamiento posterior de final de proceso antes de que el gas residual sea adecuado para descargarse a la atmósfera.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de las emisiones de cloro (reducción del contenido de cloro en el gas residual mediante su conversión a HCl, ya que es más fácil extraerlo por lavado en una sola etapa de absorción).

Efectos cruzados

Utilizando esta técnica se precisa de una energía adicional para la producción de metano y de hidrógeno. Además, la aplicación de esta técnica incrementará la emisión de clorometano.

Datos operativos

Si se utiliza esta técnica, cerca de un 98 – 99% de cloro se convierte en cloruro de hidrógeno. Esto supone una concentración de cloro en el gas residual después del tratamiento entre 300 y 1200 mg/m³. Véase también el dato en la Tabla 5.18 más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica precisa de oxígeno para que tenga lugar la reacción y, por tanto, es más adecuada para procesos con sistema de templado con reacción principal en un solo paso ya que el gas residual del proceso contiene alrededor de 10 – 12% de oxígeno después de la reacción de sílice.

Economía

No se han aportado datos aparte de los que se han incluido con anterioridad en la Tabla 5.18.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente (reducción sustancial del contenido de Cl₂ en el gas residual).

Ejemplos de plantas

No se han aportado datos. Esta técnica se utiliza en algunas plantas de sílice pirogénica que se citan en la Tabla 5.4.

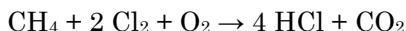
Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.3 REDUCCIÓN DE CLORO MEDIANTE INCINERACIÓN

Descripción

La reducción de cloro en el flujo de gas residual del proceso mediante combustión térmica tiene lugar después de que se ha recuperado el volumen de HCl (véase la Sección 5.4.1.4 a continuación). El gas residual, que puede contener hasta un 3% de cloro, se calienta con metano en un horno a 900 – 1300°C. La temperatura óptima para un gas residual de proceso habitual en la industria de la sílice ronda los 1000 °C. El mecanismo de reacción es el mismo que para la inyección de metano pero el proceso es más eficiente con el flujo de gas residual que contiene cerca de 40 mg/m³ de cloro y unos niveles muy bajos de clorometanos y de monóxido de carbono. Esto se debe a que el proceso se lleva a cabo con exceso de oxígeno a alta temperatura, lo que permite que tenga lugar la reacción preferente con cloro para producir HCl:



Cuando se diseña y se instala un incinerador, es importante asegurarse de que el tiempo de residencia es suficiente para que la reacción concluya. Además, la cámara de combustión debe diseñarse para manejar el máximo caudal de gas residual que ronda las 10 toneladas/tonelada de sílice. Este tipo de equipos se suele diseñar con un tiempo de residencia de aproximadamente 0,5 segundos; un valor que, como mínimo, es cinco veces superior al tiempo teórico necesario para que la reacción tenga lugar. Con este tiempo de residencia, se puede utilizar una baja temperatura de funcionamiento efectiva de 850 °C con la que se sigue logrando la conversión completa de cloro. Cuanto mayor sea el tiempo de residencia, menor será la temperatura, lo que tiene como ventaja la disminución de los costes operativos y la ampliación de la vida útil del revestimiento refractario en el horno. Sin embargo, esto se tiene que compensar con un mayor coste de capital debido al aumento de tamaño del incinerador. Después de la combustión, el flujo de gas residual pasa a través de una segunda etapa de absorción para recuperar el cloruro de hidrógeno producido en el incinerador. Aunque este proceso es más eficiente que los dos primeros métodos (véase las Secciones 5.4.1.1. y 5.4.1.2), todavía es necesario el tratamiento posterior de lavado del gas residual para reducir la concentración final de cloro en el gas residual por debajo de 10 mg/m³ antes de su descarga a la atmósfera.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción sustancial del contenido de cloro tóxico en el gas residual mediante su conversión a HCl. Este último se extrae por lavado fácilmente y se recupera en una etapa de lavado final.

Efectos cruzados

Una desventaja del proceso es la ineficiencia que supone volver a calentar todo el flujo de gas residual hasta alcanzar su temperatura de combustión después de enfriarlo hasta niveles cercanos a la temperatura ambiente en el primer proceso de absorción. Esto incrementa la demanda de gas natural a 300 kg por tonelada de sílice.

Sin embargo, parte de la energía se suele recuperar mediante la incorporación de una caldera para generar vapor proveniente del flujo de gas residual caliente que se puede utilizar tanto para evaporar la materia prima de la sílice como para producir cloruro de hidrógeno anhidro.

Datos operativos

Con la técnica de incineración se pueden reducir los niveles de cloro en el gas residual del proceso proveniente de la fabricación de sílice pirogénica de aproximadamente 1 – 3% a 40 mg/m³. Véanse también los datos anteriores de la Tabla 5.18.

Aplicabilidad

La incineración se emplea en plantas de sílice pirogénica únicamente después de la etapa primaria de absorción de HCl y, por tanto, requiere una segunda etapa de absorción para recuperar el HCl formado durante la incineración.

Economía

Los requisitos de capital, para este método de reducción de cloro, son extremadamente elevados debido a la necesidad de utilizar materiales especiales de construcción que puedan sobrevivir a un medio ambiente agresivo, y también debido a la necesidad de realizar una segunda etapa de absorción de cloruro de hidrógeno. Normalmente, los requisitos de capital total para una planta de sílice pirogénica que utiliza esta tecnología son del orden de entre un 6 y un 10% más altos que para aquellas plantas que emplean tecnologías alternativas de reducción de cloro. A su vez, una ventaja de la eficiencia de una separación mayor de cloro por incineración es que los costes operativos asociados con la operación final de lavado, son diez veces menores que en los dos primeros métodos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente (reducción del contenido en Cl₂ en el gas residual).

Ejemplos de plantas

No se han aportado datos. Esta técnica se utiliza en algunas plantas de sílice pirogénica citadas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.4 SEPARACIÓN DE CLORURO DE HIDRÓGENO DEL GAS RESIDUAL

Descripción

Como se mencionó en la Sección 5.4.1, el gas residual del proceso contiene entre un 10 y un 20% de cloruro de hidrógeno dependiendo de las condiciones de funcionamiento de la planta. Estas condiciones incluyen factores tales como: tipo de materia prima, mezcla de materia prima, mezcla de calidad, requisitos de producción total, adición de agua, eficiencia de reducción de cloro, etc. Por razones medioambientales y comerciales, es importante recuperar la mayor cantidad de cloruro de hidrógeno posible.

Con las condiciones y los volúmenes variables de gas residual, la tecnología actual aplica la absorción acuosa del ácido clorhídrico del gas residual. Una de las ventajas de este proceso es que el gas residual está compuesto en su mayoría de gases que son muy poco solubles en agua excepto el cloruro de hidrógeno que debe ser eliminado. Al emplear esta tecnología se estima que las eficiencias de recuperación son del 99,5 al 99,9%.

En teoría, en condiciones ideales, se podría conseguir una recuperación del 99,99% al tiempo que se minimiza la acumulación de agua en el sistema. En la práctica, sin embargo, las instalaciones funcionan bajo condiciones en constante cambio debido a la necesidad de modificar las cargas, la materia prima y el grado de sílice que se fabrica. Esto se traduce en fluctuaciones en el sistema de absorción y, en consecuencia, la eficiencia práctica de recuperación de HCl es del orden del 97%.

En la industria se utilizan ambos sistemas de proceso contracorriente y cocorriente. En teoría, los sistemas a favor de la corriente deberían ser más eficientes ya que los flujos alcanzan el equilibrio con más rapidez. Sin embargo, en la práctica, debido a la cantidad de gases inertes en el proceso, no se prefiere ninguna configuración en concreto ya que lo que controla el índice de absorción es el índice de difusión a través de los gases inertes. En consecuencia, ambos sistemas de proceso alcanzan recuperaciones comparables.

El equipo de absorción es muy propenso a las obstrucciones, por lo que en la primera etapa del proceso de recuperación normalmente se separa cualquier

sílice de arrastre cuyo intervalo granulométrico está en torno a 0,5 – 10 micras en dispersión acuosa, mediante lavado Venturi o filtración. Es importante eliminar estas partículas debido a que la absorción de cloruro de hidrógeno en agua genera aproximadamente 1900 kJ/kg de HCl (1,9 – 3,8 GJ/t de sílice) de calor que debe ser eliminado del sistema con el fin de mantener una alta eficiencia de recuperación. Un arrastre significativo de sílice obstruiría los intercambiadores de calor y bloquearía el equipo de absorción.

Es preferible y más eficiente producir un ácido clorhídrico tan concentrado como sea posible para reducir los costes de procesado, manipulación y transporte. En la práctica, este valor ronda el 32% de HCl ya que básicamente este es el ácido clorhídrico más concentrado que es estable a temperatura ambiente. Con el fin de obtener un ácido de esta fuerza, se requiere normalmente un mínimo de dos etapas de absorción. Por norma general, los procesos de un solo paso comienzan con agua, lo que suele ser normalmente el caso del ácido clorhídrico acuoso que se exporta desde el proceso y se utiliza en otra operación o se vende a clientes externos. De forma alternativa, el ácido reciclado al 20% se utiliza si se ha de generar ácido clorhídrico anhidro. Durante la producción de ácido clorhídrico anhidro, la fuerza del ácido no es inferior a esta cifra debido a que cuanto más se aproxima la concentración de ácido al punto azeotrópico de fuerza del 20% más difícil es la extracción del gas clorhídrico. El calor que se genera en el proceso de recuperación debe ser eliminado con el fin de alcanzar eficiencias de recuperación aceptables. Una forma eficaz de llevarlo a cabo consiste en realizar la absorción adiabática como segundo paso. Gracias a ello se reduce el número total de intercambiadores de calor que se precisan dado que el calor aquí generado se utiliza para evaporar fuera del sistema el agua que se introduce del gas residual. Se pueden utilizar varios tipos de equipos de absorción para la primera etapa, tales como torres de aspersión, columnas de relleno e intercambiadores de película descendente.

Una vez que el gas residual ha pasado por el proceso de absorción en dos etapas, aún suele contener hasta 150 mg/m³ de ácido clorhídrico. Estos niveles residuales de ácido clorhídrico se recuperan normalmente haciendo pasar el gas residual a través de una columna final de absorción, un lavador Venturi o un lavador de chorro, dependiendo del valor máximo residual de ácido clorhídrico que sea aceptable en el gas residual. La solución de ácido débil, que contiene un 1 –2% de ácido clorhídrico y que se genera en este proceso de recuperación, se utiliza como flujo de alimentación en los principales procesos de absorción.

Una vez concluidas las etapas individuales de absorción, prácticamente todo el ácido clorhídrico se habrá recuperado quedando <10 mg/m³ de HCl en el gas residual del proceso.

Ventajas medioambientales logradas

Eliminación considerable del cloruro de hidrógeno del gas residual liberado a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

El gas residual del proceso contiene entre un 10 y un 20% de cloruro de hidrógeno. Si se emplea esta técnica se puede conseguir una eficiencia de recuperación práctica de HCl del 97% y, una vez concluida la última etapa de lavado, en el gas residual del proceso quedará <10 mg/m³ de HCl.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen sílice amorfa sintética pirogénica.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente (reducción substancial del contenido de HCl del gas residual). Producción de ácido clorhídrico comercializable.

Ejemplos de plantas

Plantas de sílice amorfa sintética pirogénica citadas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.5 CLORO LAVADO DEL GAS RESIDUAL Y TRATAMIENTO DE HIPOCLORITO DE SODIO

Descripción

El cloro lavado que proviene del gas residual y el tratamiento posterior con hipoclorito de sodio, es una técnica integrada de final de proceso en dos etapas. Esta técnica se aplica en la producción de sílice amorfa sintética pirogénica. Dependiendo del tipo de tecnología utilizada, para reducir las emisiones de cloro a la atmósfera, el gas residual tendrá normalmente una concentración de cloro entre 40 – 1200 mg/m³ después de que el HCl se haya eliminado de forma efectiva.

Antes de que el gas residual sea descargado a la atmósfera, es obligatorio que esta concentración se reduzca a aproximadamente 10 mg/m³. Esto se logra po-

niendo el gas residual en contacto con una solución de sosa cáustica débil en una columna de relleno. Dependiendo de la concentración de cloro en la entrada, la columna estará formada por una o dos secciones de relleno. La solución de sosa cáustica, normalmente entre un 2 – 4% de fuerza, se recicla a altas velocidades alrededor de la torre y se mantiene en un intervalo de pH de 8,0 – 9,0 mediante adición constante de solución de sosa cáustica nueva. El cloro se convierte en hipoclorito y sal como se observa en la reacción siguiente:



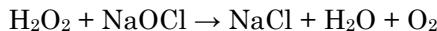
Una ventaja de este proceso es que si alguna molécula de cloruro de hidrógeno no se recupera y se arrastra al lavador, también se convertirá en cloruro sódico.



Únicamente se forma hipoclorito de sodio cuando la fuerza de la solución se halla entre 0,5 y 1%. No es viable utilizar este flujo en otros procesos ya que para su uso comercial necesita estar más concentrado. Este flujo residual de hipoclorito de sodio que proviene del lavador con un volumen habitual de 500 a 1500 kg/t de sílice, requiere un tratamiento posterior antes de ser vertido a un curso de agua.

Básicamente existen dos alternativas para “fijar” el cloro en el flujo residual: en la primera se hace reaccionar el cloro con un agente reductor tal como peróxido de hidrógeno y en la segunda se convierte catalíticamente el hipoclorito de sodio a cloruro de sodio.

Cuando se hace reaccionar el hipoclorito de sodio con peróxido de hidrógeno, una solución débil de H_2O_2 , normalmente al 2%, se mezcla con el flujo del efluente proveniente del lavador y, a continuación, entra en un tanque para dar tiempo a que se produzca la reacción. El oxígeno generado se purga del sistema a la atmósfera. La reacción se muestra a continuación:



Esto reducirá el hipoclorito de sodio de un 0,5 a un 1% hasta muy por debajo de 10 mg/l en el efluente final (agua residual tratada) vertido a los cursos de agua local.

Como alternativa se puede utilizar un proceso de conversión catalítica heterogénea. El flujo del efluente se pasa a través de un reactor catalítico de lecho fijo donde el hipoclorito de sodio se reduce directamente a cloruro sódico y oxígeno. La eficiencia es similar a la obtenida con el proceso de peróxido de hidrógeno, sin embargo, el sistema es menos propenso a reacciones colaterales y, por esto, se

considera más robusto. Se han de tomar ciertas precauciones para mantener al máximo la eficiencia y la vida del catalizador que es alrededor de tres años.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción final del contenido de cloro tóxico en el gas residual mediante la fijación del cloro en el flujo efluente en forma de salmuera débil.

Efectos cruzados

No se han aportado datos detallados, sin embargo, en el caso de la utilización del proceso catalítico de conversión de NaOCl a NaCl, se han de tomar las debidas precauciones al objeto de evitar vertidos del catalizador de níquel en el efluente del proceso.

Datos operativos

Cuando se pone en contacto el gas residual junto con la solución de sosa cáustica débil en una columna de relleno, la concentración de cloro de entre 40 – 1200 mg/m³ se reduce a aproximadamente 10 mg/m³ antes de que el gas residual se descargue a la atmósfera. Una de las dos tecnologías alternativas de tratamiento del hipoclorito de sodio se utiliza para fijar el cloro en el flujo del efluente convirtiéndolo en una solución de salmuera débil de un 2% máximo de NaCl antes de la dilución posterior.

Aplicabilidad

Técnica de final de proceso aplicable a todas las plantas que producen sílice amorfa sintética pirogénica.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

No se han aportado datos. Esta técnica se emplea en algunas plantas de sílice pirogénica descritas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.2.4 Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice

La producción de sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice se puede dividir en dos etapas distintas:

- proceso en etapa húmeda
- proceso en etapa seca

Proceso en etapa húmeda

En la etapa húmeda del proceso, una solución acuosa de silicato de sodio se hace reaccionar con ácido sulfúrico para obtener sílice sintética. Dependiendo de las condiciones del proceso, el producto resultante puede ser tanto sílice precipitada, como gel de sílice o una combinación de productos. A continuación se lava y se concentra el gel de sílice o el lodo de sílice precipitada. En el proceso de etapa húmeda un compuesto principal que despierta preocupación es el sulfato de sodio formado en la reacción de precipitación, extraído por lavado y diluido en el agua residual. El principal impacto medio ambiental es el agua residual. Prácticamente, toda el agua residual generada en la etapa de lavado/filtración se vuelve a cursos de agua natural o al mar. En las secciones 5.2.2.4.1 y 5.3 se describen las propiedades y los volúmenes medios del efluente.

Proceso en etapa seca

El lodo de sílice o la torta de filtro del proceso húmedo se introduce en un secador (pulverizador, lecho fluidizado, tambor, etc.), donde el agua se evapora para producir un producto de sílice principalmente seco.

La cantidad de agua que ha de evaporarse por tonelada de producto de sílice seco depende de los siguientes factores:

- el tipo de sílice (absorción)
- la separación de líquidos y sólidos
- la tecnología de secado.

Tal y como se describe en la sección 5.3.1.2.1 el principal impacto medioambiental de la etapa del proceso seco de la producción de sílice precipitada y gel de sílice son las emisiones a la atmósfera. En lo que respecta a la producción de sílice precipitada y gel de sílice, a continuación se describen y se analizan las dos técnicas siguientes:

- un grupo de métodos encaminado a la eliminación de sulfato de sodio del agua residual (proceso en etapa húmeda);
- el secado de sílice precipitada y gel de sílice (proceso en etapa seca).

5.4.2.1 SEPARACIÓN DE SULFATO SÓDICO DE LAS AGUAS RESIDUALES

Descripción

El subproducto de sulfato de sodio, formado en la reacción de la precipitación, es perjudicial en la mayor parte de las aplicaciones en las que se emplea sílice y,

por lo tanto, debe extraerse por lavado con el fin de eliminarlo de la sílice producida. Por ejemplo, el contenido en sulfato de sodio (Na_2SO_4) es un factor restrictivo en el uso de sílice en la industria alimentaria por lo que se debe retirar con una gran eficiencia. El sulfato de sodio, extraído por lavado en el proceso de producción de sílice precipitada y gel de sílice, es un subproducto que se puede recuperar.

Sin embargo, como se alega en la industria de la sílice, la concentración de sulfato de sodio en las aguas residuales, que se origina por la producción de sílice precipitada y gel de sílice, suele considerarse demasiado baja para que su recuperación sea económicamente viable. Tal y como se indica en los siguientes párrafos de la “Descripción”, la mayor parte de las técnicas de recuperación o minimización en la industria de la sílice precipitada tienen problemas.

El secado por pulverización de agua residual es ineficaz debido al elevado consumo energético que se necesita y a la generación de CO_2 . La cristalización también sufre en este sentido. Además, si la planta de sílice no está localizada a orillas del mar, la sal de sulfato de sodio se debe llevar a vertederos especiales debido a los riesgos ecológicos que posee (es peligrosa para suelo, agua y organismos acuáticos). Los costes de funcionamiento para este tipo de tratamiento son aproximadamente 700 euros/t de sílice (datos y precios del 2002) que, a grandes rasgos, se dividen en un 40% correspondiente a consumo energético y un 60% a gastos de eliminación. Si existiera un mercado para el subproducto de sulfato de sodio, los costes de eliminación se podrían suprimir y los costes de funcionamiento (que estarían asociados principalmente al consumo energético) se podrían reducir a aproximadamente $0,4 \times 700$ euros/t de sílice ~ 280 euros/t de sílice.

Durante la precipitación del yeso, el contenido en sulfato en el agua residual se puede reducir a un nivel de 3000 a 5000 mg/l mediante la generación de yeso (con la adición de óxido de calcio o hidróxido de calcio). Sin embargo, este tratamiento tiene un gran coste y el yeso producido necesita una salida como materia prima en otras industrias, de otra manera, su eliminación puede plantear problemas. Los costes de funcionamiento para la separación de sulfato mediante la generación de yeso son del orden de 225 euros/t de sílice. A grandes rasgos estos costes se dividen en un 50% por el consumo energético, un 25% por el suministro de óxido de calcio y un 25% por las tasas de eliminación/reciclado. Si existiera un mercado para el subproducto de yeso, los costes de eliminación se podrían suprimir y los costes de funcionamiento se reducirían a $\sim 25\%$, es decir, aproximadamente 170 euros/t de sílice.

Cabe destacar, sin embargo, que los volúmenes del yeso generado superarían el volumen de producción de sílice en un factor de 2 como mínimo.

La precipitación orgánica normalmente implica la utilización de etanol, lo que supone tener cuidado en la manipulación, el proceso y la toxicidad.

En la diálisis de membrana, las membranas serían suficientes para soluciones puras de sulfato de sodio pero si hay sílice coloidal en el agua residual, las membranas se obstruirán y perderían su eficiencia. Actualmente, no existe ninguna solución técnica en el mercado para solucionar este problema.

Durante el intercambio de iones, la concentración de sulfato en el efluente se ha generado de forma efectiva mediante una reacción de intercambio de iones. Dado que tanto el sodio como el sulfato son iones comunes, es obvio que mediante reacciones de intercambio posteriores no se puede formar ningún otro producto de valor excepto sulfato de sodio.

Ventajas medioambientales logradas

Como se ha indicado anteriormente la mayoría de las técnicas de recuperación o minimización del sulfato de sodio conllevan problemas y, en vista de estas dificultades, el vertido de soluciones diluidas al mar, donde el sulfato de sodio es un componente natural en los océanos, puede representar la mejor opción medioambiental para su eliminación una vez ajustados otros parámetros según proceda.

Efectos cruzados

Aunque la industria de la sílice alega que el vertido de las aguas residuales de sulfato de sodio a aguas naturales, como ríos y mares, no tiene ningún impacto o tiene un impacto mínimo en el medio ambiente acuático, es necesario realizar en cada caso una evaluación del vertido de soluciones diluidas de sulfato de sodio al mar y su impacto en el medio ambiente acuático (río, estuario del río o mar).

Datos operativos

La sílice producida necesita ser lavada para eliminar las sales solubles (principalmente Na_2SO_4). El volumen generado de agua residual varía en el intervalo de 21 a 46 m^3 por tonelada de sílice y normalmente se vierte a cursos de agua natural (ríos, mar), después de pasar por las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Como el contenido en sulfato de sodio en el agua residual llega hasta 588 kg/t de sílice producida (véase la Sección 5.3.2.2.2), esto significa que la concentración de Na_2SO_4 diluido en las aguas residuales varía en el intervalo de 13 a 28 g/l. Sin embargo, para las plantas de sílice que utilizan menos agua en el lavado, la concentración de Na_2SO_4 en las aguas residuales puede llegar hasta 40g/l. Esto ofrece mejores perspectivas para la recuperación de sulfato de sodio, siempre que la calidad del producto no se vea afectada. Véase también la información incluida en la “Descripción” anterior.

Aplicabilidad

Se ha constatado que las técnicas descritas para separar el sulfato de sodio no se pueden utilizar en las circunstancias actuales del proceso, sin embargo, tras un desarrollo adicional, algunos métodos incluidos en la “Descripción” podrían llegar a estar disponibles, en particular, en aquellas instalaciones que producen sílice precipitada y gel de sílice y que desarrollarán un mercado nicho para el subproducto.

Economía

No se han presentado otros datos aparte de los incluidos en la “Descripción” anterior.

Impulsores de la implementación

Protección del medio ambiente y posible recuperación del sulfato de sodio como subproducto.

Ejemplos de plantas

No se han mencionado ejemplos de plantas respecto a esta técnica.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.4.2.2 SECADO DE SÍLICE PRECIPITADA Y GEL DE SÍLICE

Descripción

Dependiendo del tipo de sílice producida, la cantidad de agua que ha de evaporrarse puede ser de 4 a 6 toneladas por tonelada de producto de sílice (véase la Sección 5.2.2.4.2).

Las técnicas de separación de líquidos y sólidos, aplicadas en la etapa inicial del secado de la sílice, están directamente relacionadas con el consumo energético en la etapa de secado. La selección del tipo de filtro y del tipo de secador está estrechamente vinculada en tanto que algunos secadores pueden trabajar sólo con alimentación de lodo mientras que otros funcionan mejor con la torta de filtro.

El lodo de sílice o la torta de filtro se introducen en un secador (pulverizador, lecho fluidizado, tambor, etc.) donde el agua se evapora para obtener un producto de sílice esencialmente seco. Un equipamiento moderno de secado proveerá mayores niveles de eficiencia térmica. En términos generales, la etapa de secado es un proceso muy maduro y los impulsores económicos del proceso conducen automáticamente a una reducción de las emisiones y a costes de secado óptimos. El proceso de secado por sí solo tiene una gran influencia en las propiedades

deseadas para el producto y no se puede modificar fácilmente sin que se vea afectada la calidad del producto.

Dependiendo de la tecnología utilizada (secadores directos quemados por gas natural, secadores indirectos que utilizan aire caliente) la energía necesaria se produce mediante procesos de quemado o procesos de intercambio de calor utilizando vapor a alta presión.

El volumen de emisión de los gases a la salida de la sección de secado y la cantidad de partículas emitidas depende de la tecnología de secado empleada (directa/indirecta). Para partículas (véase también la Sección 5.4.3 a continuación), los secadores están siempre equipados con equipos de recogida de polvo, normalmente filtros de mangas. El polvo recogido en los filtros de mangas se puede recuperar para minimizar las pérdidas de material y para aumentar la eficiencia total del proceso. Otras técnicas de control incluyen lavadores Venturi y ciclones seguidos de un lavador o un filtro de tela – véase la Sección 5.2.2.4.2 del documento BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) y el capítulo 8 del presente documento.

Ventajas medioambientales logradas

La selección adecuada así como la integración de la separación de líquidos y sólidos y las técnicas de secado de sílice, permiten una reducción importante de la energía utilizada para el secado de sílice y, por tanto, provocan menos emisiones de CO₂, SO_x y NO_x que, de cualquier otra forma, se producirían por la necesidad de una cantidad adicional de energía requerida para el secado de la sílice.

Efectos cruzados

En los procesos de secado directo quemados con gas natural, de forma adicional se emite CO y NO_x. Si se utilizaran otros combustibles (petróleo o carbón), también se generaría SO₂.

Datos operativos

El proceso de secado no puede ser modificado fácilmente ya que tiene una notable influencia en la forma del producto y en el rendimiento. La mayor demanda de energía se produce en la etapa de secado de la producción de sílice, con un consumo energético en el intervalo de 15 a 24 GJ por tonelada de sílice producida. Los volúmenes de emisión y los niveles de dióxido de carbono están muy influidos por el tipo de secador y su funcionamiento. Los volúmenes medios de emisión de secador y sus características se describen en la Sección 5.3.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a todas las instalaciones que producen sílice precipitada y gel de sílice.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Mejora de la calidad de los productos de sílice. Reducción de la demanda energética en el proceso. Minimización del impacto de la producción de sílice precipitada y gel de sílice en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera).

Ejemplos de plantas

Esta técnica se emplea mucho en las plantas de sílice precipitada y gel de sílice descritas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.3 Medidas de separación/eliminación de polvo

Descripción

Las medidas de eliminación/separación de polvo son aplicables a la producción de sílice amorfa sintética, incluyendo tanto sílice pirogénica como sílice precipitada/gel de sílice (véase también la Sección 5.4.2.2). Para eliminar las partículas de sílice amorfa sintética de la atmósfera, antes de descargarlas al medio ambiente, se deberán considerar las siguientes técnicas:

- precipitadores electrostáticos
- ciclones
- filtros de tela.

Estas técnicas se describen con detalle en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) y, por tanto, no hay necesidad de describirlos aquí. Cabe destacar, sin embargo, que el polvo de sílice pirogénica se caracteriza por partículas de tamaño de la submicra lo que dificulta su recogida del flujo de gas.

Ventajas medioambientales logradas

Eliminación sustancial del polvo de sílice de los gases residuales del proceso liberados a la atmósfera.

Efectos cruzados

En la industria de la sílice en algunos casos se utilizan lavadores Venturi o lavadores para eliminar el polvo. La desventaja del uso de sistemas de lavadores es la generación de agua residual contaminada que requiere su propio tratamiento.

Datos operativos

Los ciclones tienen una amplia aplicación en la industria de la sílice, a menudo en combinación con los filtros de tela. Los filtros de tela gozan de una elevada eficiencia de recogida (>99,5%). Cuando se utilizan eficazmente, los flujos de gas del proceso después de pasar por un filtro de tela han de contener <50 mg de polvo de sílice/ m³ del gas de salida, sin embargo, también se observan valores inferiores de <5 – 20 mg de sílice por m³ de gas de salida. Véase Tabla 5.7, Tabla 5.14 y las siguientes notas:

- de acuerdo con TA Luft 2002, las concentraciones de partículas son de <20 mg/Nm³
- la planta neerlandesa de sílice precipitada tiene unos estándares de emisión para partículas de <10 mg N/m³ pero deben cumplir con la nueva norma NeR con un estándar para polvo de <5 mg/Nm³.

Aplicabilidad

Las técnicas de eliminación/separación de polvo en las cuales los ciclones se utilizan en combinación con los filtros de tela tienen una aplicación amplia en la industria de la sílice.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

- la protección del medio ambiente
- la recuperación del polvo de sílice.

Ejemplos de plantas

Esta técnica se suele utilizar en las plantas de sílice citadas en la Tabla 5.4.

Documentación de referencia

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de sílice amorfa sintética

Para entender este capítulo y sus contenidos emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en particular, la quinta Sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos de niveles, de emisión y/o de consumo asociados, que se presentan en este capítulo, se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones medioambientales clave del sector, incluyendo:
 - En la fabricación de sílice amorfa sintética pirogénica mediante el proceso vía térmica, la cuestión medioambiental clave es reducir las emisiones de cloro aplicando medidas integradas en los procesos (inyección de hidrógeno, inyección de metano e hidrógeno, incineración), seguido de la extracción del cloruro de hidrógeno del gas residual y, finalmente, utilizando la técnica de final de proceso consistente en el lavado del cloro residual del gas emitido y el tratamiento del flujo de hipoclorito de sodio resultante, bien con peróxido de hidrógeno o bien mediante conversión catalítica para obtener cloruro de sodio.
 - En la fabricación de sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice mediante el proceso en etapa húmeda, la cuestión medioambiental más importante es la adecuada selección e integración de la separación de líquidos y sólidos, y las técnicas de secado de la sílice a fin de ahorrar energía y reducir las consiguientes emisiones de CO₂, SO_x y NO_x a la atmósfera.
 - Las medidas de eliminación de polvo (la utilización de precipitadores electrostáticos, ciclones y filtros de tela) son relevantes en la producción de sílice pirogénica así como de sílice precipitada y gel de sílice.
- Revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en el resto del mundo.
- Revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; tales como costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la aplicación de las técnicas.
- Selección de las “mejores técnicas disponibles (MTD)” y del consumo y/o de los niveles de emisión asociados en este sector en sentido general, todo ello de acuerdo con el apartado 11 del artículo 2 y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del Grupo Técnico de Trabajo correspondiente ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

Sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, el consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD, que se consideran como apropiados para el sector en su conjunto; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones de esta industria. Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio

de costes y beneficios inherentes a la definición de MTD. No son, en ningún caso, valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

El consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto de “niveles asociados con las MTD” descrito anteriormente y el término “nivel alcanzable” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “alcanzable” empleando una técnica o una combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un período de tiempo considerable, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Los datos relativos a los costes, en la medida en que estén disponibles, se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en la sección anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá, sobre todo, de la situación concreta en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. En este documento no se pueden evaluar a fondo dichos factores específicos de cada emplazamiento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

El objeto que se persigue con las MTD generales de esta sección es que sirvan de punto de referencia apropiado a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar una propuesta para una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de permiso basadas en las MTD o en el establecimiento de normas generales de obligado cumplimiento según el apartado 8 del artículo 9. Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales vinculantes, su objetivo es el de aportar información para orientar a la

industria, a los Estados miembros y al público en general en referencia al consumo y a los niveles de emisión que se pueden alcanzar mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Para las plantas de sílice amorfa sintética en la Europa de los 25, son MTD lo siguiente:

5.5.1 Sílice amorfa sintética pirogénica

1. Aplicar una de las tres técnicas primarias disponibles integradas en el proceso para reducción de cloro (inyección de H₂, inyección de H₂/CH₄, incineración), seguidas de un lavado final del cloro del gas residual con solución de sosa cáustica para disminuir las emisiones de Cl₂ del gas residual a un nivel de 3 a 10 mg de Cl₂/Nm³ - véanse las Secciones 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3 y 5.4.1.5.
2. Eliminar el cloruro de hidrógeno del gas residual mediante la aplicación de absorción acuosa, seguida del lavado final del cloruro de hidrógeno proveniente del gas residual, con solución de sosa cáustica para disminuir las emisiones de HCl al nivel de <10 mg de HCl/Nm³ del gas de salida – véanse las Secciones 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4 y 5.4.1.5.
3. Tratar el flujo residual de la solución de hipoclorito de sodio, bien por reacción con peróxido de hidrógeno o por conversión catalítica heterogénea, para reducir el contenido de hipoclorito de sodio al final del efluente a un nivel máximo de <10 g de NaOCl por m³ del efluente líquido (agua residual tratada) vertido a un curso de agua local – véanse las Secciones 5.3.1.2.2 y 5.4.1.5.
4. Aplicar las técnicas de eliminación de polvo, incluyendo filtros de tela para reducir el contenido de partículas descargadas a la atmósfera a un intervalo de <20 – 50 mg de sílice por m³ del aire de salida – véanse las Secciones 5.3.1.2.1 y 5.4.3.

Cabe destacar que el polvo de sílice pirogénica se caracteriza por partículas de tamaño de la submicra que son mucho más difíciles de captar desde el flujo de gas – véase la Sección 5.4.3.

5. El habitual consumo neto de vapor y electricidad en el intervalo de 15 a 18 GJ por tonelada de sílice amorfa sintética pirogénica producida a plena utilización de la capacidad de la planta de producción, incluyendo la absorción de ácido clorhídrico pero sin ningún tipo de instalación de servicios generales, ni tratamiento de gases y aguas residuales y asumiendo como materias primas el tetraclorosilano y el hidrógeno- véanse las Secciones 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1 y 5.4.1.4

5.5.2 Sílice amorfa sintética precipitada y gel de sílice

1. Diseñar y operar de forma óptima los sistemas de separación de líquidos y sólidos, secado y recogida de polvo de la sílice precipitada y gel de sílice para conseguir las propiedades de producto deseadas, ahorrar energía y reducir las emisiones de polvo – véanse las Secciones 5.2.2.2.4, 5.2.2.3.3, 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2, 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 y 5.4.3.
2. Aplicar las técnicas de eliminación de polvo, incluyendo filtros de tela, para reducir el contenido de partículas de materia descargadas a la atmósfera en el intervalo de <10 – 20 mg de sílice por m³ de aire de salida. Para ciertas calidades de producto se esperan valores de hasta 40 mg/m³ – véanse las Secciones 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 y 5.4.3.
3. El consumo típico neto de vapor, electricidad y gas natural en el intervalo de 15 a 24 GJ por tonelada de sílice amorfa sintética precipitada o gel de sílice producidos a plena utilización de la capacidad de la planta de producción sin ningún tipo de instalación de servicios generales, ni tratamiento de gases, ni aguas residuales y asumiendo una solución acuosa de silicato de sodio (vidrio soluble) y mineral ácido como materias primas – véanse las Secciones 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2 y 5.4.2.2.

6. Fosfatos inorgánicos

6.1 Introducción

Las principales aplicaciones de los fosfatos inorgánicos (en función del volumen) son las siguientes:

- fertilizantes;
- piensos para animales: fosfatos cárnicos, en particular, fosfato dicálcico (DCP) y otros fosfatos;
- detergentes, en concreto, tripolifosfato de sodio (STPP);
- alimentos para personas o componentes farmacéuticos, en particular, tripolifosfato de sodio (STPP), otros fosfatos de sodio y otros fosfatos que no contienen sodio basados en diferentes cationes.

En el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción – amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC – AAF) se aborda la aplicación de los fosfatos inorgánicos como fertilizantes, mientras que en el presente documento se estudia la producción de los tres últimos grupos de fosfatos inorgánicos en el orden siguiente:

- fosfatos para detergente en la Sección 6.2
- fosfatos para alimentos en la Sección 6.3 y
- fosfatos para piensos en la Sección 6.4.

Los fosfatos para alimentos se describen brevemente en la Sección 6.3 pero, en realidad, la producción de fosfatos para alimentos que se pueden obtener tanto a partir de ácido fosfórico purificado como a partir de ácido fosfórico puro térmico, sólo se trata, por separado y de forma limitada, en el presente documento.

El STPP, además de ser el principal fosfato inorgánico para detergentes, también es el fosfato inorgánico con mayor volumen producido en Europa. El proceso de producción de STPP para alimentos es similar al proceso de STPP para detergente mediante la ruta de ácido purificado, y se explica, por tanto, en la Sección 6.2.

En términos generales, todos los fosfatos inorgánicos derivan de la roca de fosfato, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Si se analiza de forma esquemática, el proceso de obtención del producto final, a partir de la roca de fosfato, tiene las cuatro etapas más importantes que se citan a continuación:

- disolución de la roca de fosfato para obtener ácido fosfórico;
- purificación del ácido fosfórico hasta diferentes grados de pureza;
- neutralización del ácido fosfórico mediante la reacción con sodio, calcio, amonio y otros iones para producir los fosfatos inorgánicos requeridos

- deshidratación, secado o calcinación además de un acabado opcional para obtener un producto con la forma requerida (p. ej. polvo seco).

Estas etapas se pueden llevar a cabo en una sola ubicación pero, con frecuencia, estos productos intermedios se utilizan como material de partida en las etapas posteriores. Por lo tanto, cuando se comparan varias vías de producción para fabricar un producto de fosfato inorgánico determinado, es importante tener en cuenta las diferentes estrategias, los límites del proceso y los puntos de arranque de la producción.

Cabe destacar que todos los emplazamientos europeos de producción de fosfato fabrican una gama de productos de fosfato inorgánico diferentes (p. ej. distintos fosfatos de sodio incluyendo STPP, fosfato cálcico y otros fosfatos), algunas veces abarcan una serie de productos para un tipo de aplicación (industrial, para detergentes, piensos para animales, alimentación humana) y, en otras ocasiones, abarcan varias aplicaciones para fosfatos inorgánicos que son productos químicamente similares.

En la Figura 6.1, a continuación, se muestra la interrelación entre diferentes sectores de la industria de los fosfatos inorgánicos, mientras que las etapas clave se describen en los párrafos siguientes.

Aunque los ácidos minerales fuertes, como el sulfúrico, el clorhídrico y el ácido nítrico, se pueden utilizar para la disolución de fosfato de la roca de fosfato, el más utilizado, con diferencia, es el ácido sulfúrico. El ácido fosfórico no purificado (calidad comercial), normalmente denominado “verde”, es un producto de mercado básico que es utilizado por muchos productores como punto de partida para un procesado posterior.

Invariablemente, el flujo de ácido fosfórico resultante contiene impurezas provenientes de la roca, incluyendo una serie de metales y fluoruros. En la mayoría de las aplicaciones es necesario eliminar estas impurezas del ácido para obtener un cierto nivel de pureza del producto. El nivel requerido de pureza está determinado, en gran medida, por el uso final del producto de ácido fosfórico.

En algunos casos, hay una planta dedicada a la purificación mediante la extracción de disolvente, lo que da lugar a la producción de un ácido fosfórico de alta calidad (no se incluye en este documento; consultese el documento “Información adicional presentada durante el intercambio de información sobre la industria de los productos LVIC-S” accesible en la web de EIPPCB). De forma opcional se pueden aplicar otras técnicas (para eliminar arsénico, sulfato o fluoruro).

Dependiendo del grado de pureza necesario para el producto final, se puede obtener una materia prima para la producción de fosfatos para detergentes, piensos para animales o alimento humano.

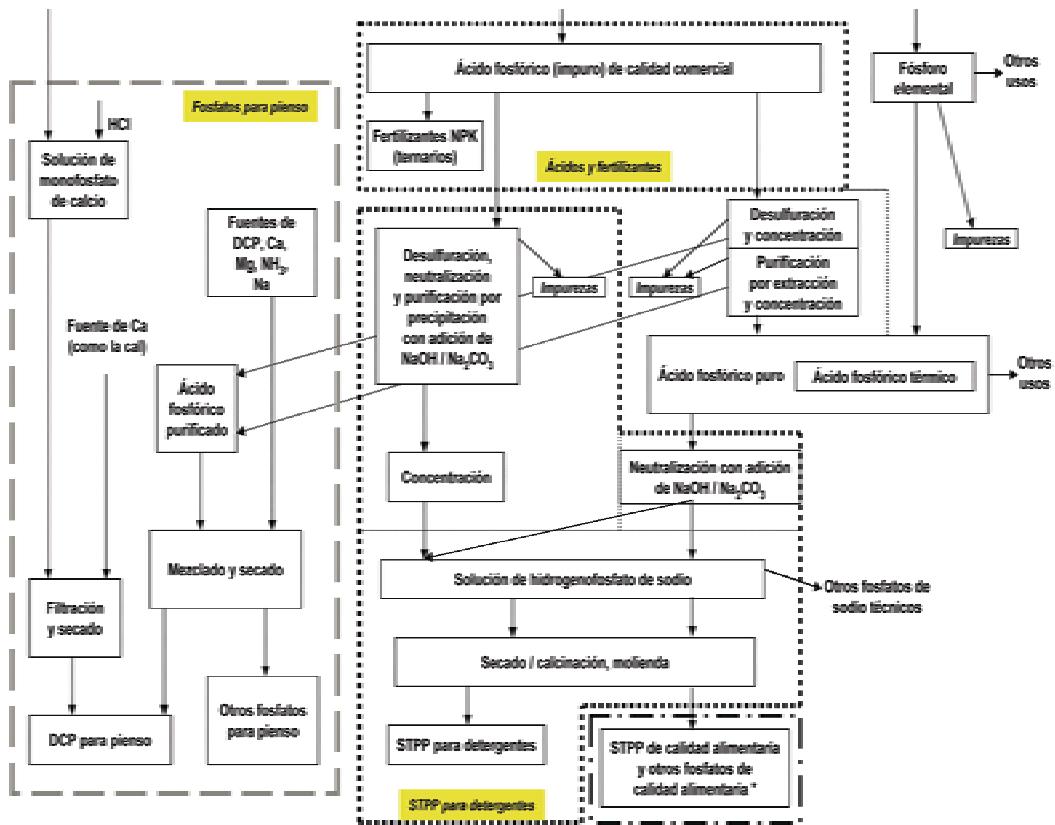


Figura 6.1: Interrelación entre diferentes sectores de la industria de fosfatos inorgánicos [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

En consecuencia, la purificación de ácido fosfórico “verde” puede ser bastante superficial (p. ej. pretratamiento de ácido “verde”, prácticamente sólo por desulfatación) o profunda (concentración, desulfatación, eliminación de fluoruro y arsénico y purificación del ácido “verde” por extracción disolvente en una serie de etapas – aunque no necesariamente en este orden).

En otros casos (por ejemplo, en algunos emplazamientos que producen fosfatos para detergentes), la purificación (empezando desde el producto “verde” sin purificar, el ácido fosfórico comercial básico) tiene lugar en el mismo proceso que la producción de un fosfato inorgánico concreto.

Los ácidos fosfóricos de diversos grados de pureza están disponibles como productos básicos de mercado global o, en algunos casos, se pueden producir en el mismo emplazamiento donde están situadas las instalaciones de purificación y las plantas de producción de fosfatos inorgánicos. Las empresas comprarán ácido purificado del grado de pureza requerido para la gama de fosfatos inorgánicos que están fabricando, o purificarán el ácido fosfórico en el mismo emplazamiento hasta el grado de pureza requerido en las operaciones de final del proceso. Dependiendo de la pureza del ácido utilizado, algunos emplazamientos pueden fabricar fosfatos inorgánicos para diferentes aplicaciones (detergentes, pienso de animales, alimento humano).

También se puede obtener por vía térmica un ácido fosfórico de alta pureza. El fósforo blanco, derivado de la reducción térmica de la roca de fosfato o de otras fuentes de fosfato, se quema en aire, seguido de una absorción de pentóxido de fósforo (P_2O_5) en agua (véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)).

En general, este proceso rara vez se utiliza en Europa Occidental para la producción de STPP para detergente o para la producción de fosfatos inorgánicos para piensos, ya que el ácido fosfórico producido a partir de fósforo elemental es de una gran calidad que no es necesaria para su uso en detergentes o piensos de animales.

Algunos productos de fosfatos inorgánicos tienen una serie de aplicaciones que exigen diferentes niveles de pureza: por ejemplo en el STPP que se utiliza en detergentes y productos de limpieza, pero también como alimento humano y como componente farmacéutico donde se requieren grados de pureza superiores.

En algunos casos, la misma instalación se puede utilizar para fabricar un producto de fosfato inorgánico con diversos fines. Se pueden obtener diferentes grados de calidad utilizando materias primas de calidad distinta (ácido fosfórico o roca de fosfato de diferentes niveles de pureza) y/o mediante etapas adicionales de purificación que son opcionales en el proceso de producción.

El ácido fosfórico purificado también se utiliza como base para la fabricación de una amplia variedad de productos que contienen fósforo [87, Ullmann's, 2001]. En la Tabla 6.1 se muestran ejemplos de áreas en las cuales se utilizan productos técnicos que contienen fósforo.

Industria de la limpieza	Limpieza de coches, locales de alimentación, otros productos de limpieza
Productos de baño	Dentífrico, otros productos de limpieza
Productos farmacéuticos	Intermedios; suplementos y tampones
Industria del agua y aguas residuales	
Industria del metal	Limpieza de superficies, tratamientos, agentes anticorrosión; extracción y refinado
Producción textil, lavado	
Fabricación de pinturas	
Retardantes de llama	
Industria del petróleo	Aditivos para lubricantes
Cerámicas, arcilla	Cerámicas, arcilla
Industria papelera	

Tabla 6.1: Ejemplos de productos técnicos que contienen fósforo [92, EU DG Environment, 2002]

6.2 Fosfatos para detergentes

6.2.1 Información general

Los fosfatos de sodio son una familia de sales obtenidas a partir de ácido fosfórico e hidróxido de sodio o carbonato de sodio. De acuerdo con la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ y con las condiciones del proceso, se obtienen sustancias con diferente acidez y peso molecular variable. Se utilizan principalmente como agentes de dispersión (en alimentos, lodos, cemento, pulpa y papel) y como agentes acomplementares (en sistemas de agua de refrigeración, detergentes).

La información presentada en la Sección 6.2.1.1 se centra en la producción de tripolifosfato de sodio (STPP) que se utiliza en detergentes en polvo para lavadora, en polvos para lavavajillas y en detergentes industriales. [6, CEFIC, 2002].

Los detergentes son sustancias o preparados que contienen, entre otras cosas, jabón y otros tensioactivos para procesos de lavado de ropa o vajilla con base de agua. Los productos detergentes se pueden hallar en diferentes formas (líquido, polvo, pasta, barra, pastilla, pieza moldeada, perfilada, etc.) y se pueden utilizar con fines domésticos, institucionales o industriales. La función de los detergentes es lavar y/o limpiar ropa, telas, platos o utensilios de cocina, así como superficies duras.

Un detergente está compuesto por una combinación de ingredientes para una función específica, dependiendo del fin que se quiera lograr, del material que se limpia, de las propiedades de lavado, etc. Una formulación de detergente puede

ser también diferente de una región a otra dependiendo de los hábitos de lavado de la población [92, EU DG Environment, 2002].

El STPP se utiliza a escala mundial como reforzador o mejorador de detergentes más que las zeolitas: 4,7 millones de toneladas de STPP en comparación con 1 millón de toneladas de zeolitas o incluso algo más. Las zeolitas se utilizan en los EE.UU., Canadá, Japón, Suiza y en muchos países de la Europa de los 15, mientras que el STPP se utiliza principalmente en detergentes para ropa en el resto del mundo. Las zeolitas no se pueden utilizar en detergentes para lavavajillas.

La nueva regulación Europea sobre detergentes (Reglamento CE No. 648/2004, de 8 de abril de 2004, (OJ L 104, 8.4.2004, p 1), entre otros, en su artículo 16 solicita a la Comisión que lleve a cabo una revisión del reglamento antes del 8 de abril de 2007, emita un informe y, si el caso lo justifica, presente una propuesta legislativa sobre el uso de los fosfatos con vistas a su eliminación gradual o a su restricción en aplicaciones específicas [97, El Consejo de la UE, 2004].

Tal y como se muestra en la Tabla 6.2, el STPP para detergente se fabrica actualmente en seis ubicaciones de Europa Occidental.

Ubicación	País	Capacidad máxima de detergente STPP (kt por año)
Huelva (planta 1)	España	150
Huelva (planta 2)		150
Engis	Bélgica	130
Vlissingen	Países Bajos	165
Ladenburg	Alemania	30
Budenheim		30
Seis ubicaciones	Cuatro Estados Miembros	655

Nota: Esta tabla no incluye las capacidades para la producción de STPP para alimentos

Tabla 6.2: Datos de CEFIC de capacidades de fabricación de STPP en Europa Occidental (2004) [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Dado que el tripolifosfato de sodio, STPP, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ es el principal fosfato inorgánico presente en los detergentes, el resto de esta sección aborda la producción de STPP para detergentes.

6.2.1.1 PRODUCCIÓN DE FOSFATOS PARA DETERGENTE (STPP)

Para la producción de STPP es muy importante que la cantidad de impurezas en los materiales de partida sea baja. La soda cáustica y el carbonato de sodio suelen ser puros, sin embargo, la forma de ácido fosfórico de mayor disponibilidad,

el denominado ácido verde, está contaminado de forma considerable de fluoruro y metales tales como magnesio, hierro y aluminio. También contiene un excedente de ácido sulfúrico proveniente de la etapa de producción. El ácido verde se produce mediante ataque con ácido sulfúrico de la roca de fosfato (consúltese el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)). Las impurezas en el ácido verde se deben eliminar antes de que se produzca el STPP. La eliminación de las impurezas se puede realizar de dos formas que dan lugar a dos vías de producción distintas hasta la solución de ortofosfato como materia prima para el proceso correcto del STPP.

Estas dos vías son:

1. Producción de materia prima de STPP partiendo directamente del ácido verde no purificado.
2. Producción de materia prima de STPP a partir de ácido fosfórico purificado mediante la extracción con solventes o a partir de ácido fosfórico térmico, siendo ambos productos básicos del mercado global [85, EIPPCB, 2004-2005].

El ácido fosfórico térmico, producido a partir de fósforo elemental (se obtiene directamente de la roca de fosfato mediante un proceso de reducción térmica), se puede utilizar también como materia prima para la producción de STPP para no detergentes. Si tiene una elevada pureza, se utiliza únicamente para algunos alimentos (STPP para alimentación) o en algunas aplicaciones técnicas especiales.

6.2.1.1.1 *Producción de materia prima de STPP a partir de ácido “verde” no purificado*

En este proceso, el ácido verde se trata para eliminar el ácido sulfúrico. A continuación se neutraliza con soda cáustica o carbonato de sodio haciendo que precipiten el resto de las impurezas. Estas impurezas se extraen por filtración en forma de torta. En este proceso, la primera etapa de producción de STPP también garantiza la purificación del ácido en la misma reacción. El filtrado se concentra posteriormente dando lugar a una solución de ortofosfato altamente purificada comparable a la que se obtiene con la vía (2). Sin embargo, tal y como se trabaja hoy en día, si no hay etapas adicionales la purificación no es suficiente para producir fosfatos para alimentación con la calidad necesaria. Por tanto, actualmente este proceso produce STPP de calidad técnica para su aplicación en detergentes.

6.2.1.1.2 *Producción de materia prima de STPP a partir de ácido fosfórico purificado*

Esta sección trata sobre la producción de la materia prima de STPP, a partir de ácido fosfórico verde, que se ha purificado mediante extracción con solvente y se ha concentrado. Esta purificación y concentración tiene lugar en la unidad dedicada en el mismo emplazamiento donde se produce el STPP o en cualquier otro emplazamiento (por ejemplo, en el país donde se extrae la roca de fosfato). Entre otras aplicaciones también utilizadas para la producción de STPP para alimentos está la combustión de fósforo elemental como alternativa para la obtención de ácido fosfórico muy puro. El proceso para obtener ácido fosfórico muy puro se trata en el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF) (véase también la Sección 6.3). Para ambos tipos de ácidos, una etapa de mezclado simple con sosa cáustica o con carbonato de sodio asegura la neutralización deseada, dando lugar a una solución concentrada de ortofosfato de sodio ácida utilizada en la segunda etapa de producción de STPP. El proceso basado en el ácido fosfórico purificado (dependiendo del grado de purificación conseguido) da lugar a un STPP adecuado para su utilización tanto en alimentos como en detergentes.

6.2.1.2 COMPARATIVA DE LOS DOS PROCESOS PARA PRODUCIR STPP

Los dos procesos mencionados anteriormente para la producción de STPP utilizan diferentes materias primas (ácido verde o ácido fosfórico purificado) y dan lugar a diferentes grados de STPP. Por tal motivo, no se pueden comparar en términos de emisiones totales, consumo de energía, etc. Un menor consumo de energía, menos emisiones y flujos de residuos para el proceso de purificación de ácido se deben, en gran medida, a que las emisiones más importantes ocurren en la etapa inicial de la etapa de purificación del ácido.

El STPP que se obtiene del proceso (2), utilizando como materia prima ácido fosfórico completamente purificado, es de calidad alimenticia y cumple los requisitos de pureza para su utilización como aditivo en productos alimenticios tanto para humanos como para animales. No obstante, también se puede utilizar en detergentes.

El STPP que se obtiene del proceso (1), tal y como funciona hoy en día, es un producto de calidad no alimenticia y se utiliza en detergentes. Así pues, actualmente el proceso (2) presenta la ventaja de su flexibilidad comercial por la diversidad de aplicaciones del producto y el funcionamiento de la planta. Sin embargo, el proceso (1) tiene la ventaja de que no se purifica el producto con más rigor del necesario para aplicaciones de detergentes. El proceso (2) también puede funcionar con un proceso de purificación menos completo para producir única-

mente STPP para detergente (con pureza no alimenticia) y es posible que en el futuro se desarrollen otros procesos para obtener STPP de pureza alimenticia mediante el procedimiento (1).

El ácido fosfórico purificado es un producto básico en el mercado global y una gran parte del mismo se utiliza en productos diferentes al STPP (fosfatos técnicos tales como retardantes de llama, piensos para animales, fosfatos para alimentos – véanse también las Secciones 6.3 y 6.4).

Tal y como se ha descrito anteriormente, el ácido fosfórico purificado se puede obtener bien a partir del ácido verde (utilizando extracción con solvente u otros procesos de purificación) o a partir de fósforo elemental (producido directamente de roca de fosfato mediante un proceso de reducción térmica). Por cuestiones económicas y medioambientales, el proceso de fósforo elemental, cuyo coste es relativamente alto y su consumo energético es muy elevado, se reserva principalmente a la fabricación de productos químicos industriales de fósforo distintos al ácido fosfórico. El fósforo elemental también se convierte en ácido fosfórico de gran pureza que se puede utilizar para la producción de grados alimenticios y otros fosfatos de alta pureza. Dado que el ácido fosfórico puro es un producto de mercado en sí mismo, su producción se incluye en el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF). Una comparativa de las emisiones globales, la producción de residuos y la energía utilizada para los dos procesos de producción de STPP mencionados anteriormente debería incluir el proceso de purificación del ácido y se tendría que tomar como punto de referencia, para tal evaluación, el material de partida de ácido verde en común.

Por tanto, en esta sección, que concierne a la producción de STPP, se abordan ambos procesos:

- (1) producción de STPP para detergente directamente a partir de ácido verde y
- (2) producción de STPP para detergente y alimentación utilizando ácido fosfórico purificado como materia prima (véase también la Sección 6.3)

Esta definición, de los límites de los procesos de producción de STPP, corresponde a la situación comercial y técnica de la industria y a la estructura de la planta que incluye las operaciones unitarias dedicadas exclusivamente a la producción de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004].

En la Figura 6.1 más arriba se muestra una idea general de los límites del proceso de producción de STPP.

6.2.2 Procesos y técnicas aplicados

6.2.2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE STPP

Los fosfatos (y en concreto, los ortofosfatos que se abordan aquí, que son las sales del ácido ortofosfórico H_3PO_4 – véase el Anexo 1 – Clases básicas de compuestos inorgánicos) – son compuestos de fósforo que contienen el anión PO_4^{3-} en el cual cada átomo de fósforo se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno que están localizados en los vértices de un tetraedro.

La base de los ortofosfatos es una unidad monomérica simple tetraédrica de PO_4^{3-} . Este grupo de compuestos incluye fosfato monosódico (MSP, NaH_2PO_4), fosfato disódico (DSP, Na_2HPO_4) y fosfato trisódico (TSP, $Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{4} NaOH \cdot 12 H_2O$). Estas sales de sodio se obtienen de la neutralización del ácido fosfórico purificado (p. ej. ácido ortofosfórico) mediante ajuste con carbonato de sodio o hidróxido de sodio en proporciones moleculares adecuadas.

Si se calientan los ortofosfatos MSP o DSP, las unidades de ortofosfato PO_4^{3-} , se condensan, formando cadenas cortas o largas con enlaces P-O-P. Cada tetraedro de PO_4^{3-} comparte ahora átomos de oxígeno con sus vecinos. A partir de fosfato disódico DSP, se pueden obtener un máximo de dos unidades (pirofosfato, P_2O_7), mientras que a partir de fosfato monosódico, MSP, se pueden obtener cadenas muy largas. Cuando se emplea cualquiera de estos o una mezcla de los dos, se puede obtener la longitud de cadena deseada. El tripolifosfato de sodio, (STPP, $Na_5P_3O_{10}$) es el más importante de los fosfatos condensados. En el STPP, tres unidades de PO_4^{3-} están unidas entre sí.

Para producir STPP, se necesita una solución de ortofosfato con una mezcla de MSP y DSP, con una relación molar Na:P de 5:3. Esto se corresponde con una relación MSP:DSP de 1:2. Esta solución se calienta a continuación para producir la sal de tripolifosfato, bien directamente en una torre de pulverización o mediante una etapa intermedia de secado de los ortofosfatos. Cualquier proceso para obtener STPP incluye estas dos etapas: reposición de la solución y, a continuación, calcinación de los ortofosfatos para obtener STPP.

El tripolifosfato de sodio (STPP) se utiliza como “reforzador” o mejorador en detergentes en polvo, ya que actúa como agente acomplejante para atrapar el calcio y el magnesio en el grupo de lavado de las aguas sucias y duras. Esto permite que los tensioactivos de los detergentes actúen – véase también [92, EU DG Environment, 2002].

Con el fin de obtener STPP, se necesitan ácido fosfórico y una fuente de óxido de sodio, normalmente soda cáustica ($NaOH$) o carbonato de sodio (Na_2CO_3).

El ácido fosfórico de mayor disponibilidad y de calidad adecuada es el ácido verde – uno de los productos químicos más abundantes. Se produce a partir de la roca de fosfato mediante ataque con ácido sulfúrico (consúltese el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)). El ácido obtenido contiene la mayor parte de las impurezas de la roca. Las impurezas más importantes son fluoruro, magnesio, hierro y aluminio. Además, en el ácido también permanece parte del ácido sulfúrico necesario para su producción.

Estas impurezas permiten la producción de fertilizantes, sin un tratamiento adicional, a partir del ácido verde (con diferencia la aplicación más importante del ácido verde). Sin embargo, para producir STPP para detergente se debe eliminar, en gran parte, estas impurezas. Los requisitos de pureza son incluso más rigurosos para el STPP en alimentación [84, A. Davister, 1981].

El ácido verde que, en principio, se produce de la roca de fosfato, contiene alrededor de 25 – 30 % de P₂O₅. Antes de ser transportado y vendido al mercado mundial, normalmente se concentra a alrededor de 52 – 54% de P₂O₅, es decir, “ácido de calidad comercial” (MGA).

Una forma de obtener el ácido con la pureza deseada consiste en lavar el ácido verde en un proceso de extracción. En este proceso, el ácido verde se pone en contacto con un solvente en varias etapas. El ácido se mezcla con el solvente y, a continuación, se vuelve a extraer de la mezcla ácido-solvente en agua. La mayor parte de las impurezas permanecen en el denominado flujo refinado que únicamente retiene parte del ácido.

Este proceso requiere la adición de agua y, por tal motivo, el flujo de producto limpio debe concentrarse. El ácido fosfórico purificado resultante se vende para numerosas aplicaciones. Dependiendo del proceso de purificación utilizado y del nivel de purificación, el ácido es ahora adecuado tanto para la producción de STPP para detergente como para la producción de STPP para detergente y alimentación (véase la Figura 6.1).

Otra vía para la obtención de STPP consiste en utilizar el ácido verde como materia prima. El proceso se aprovecha de un efecto secundario dado que, en cualquier caso, el ácido fosfórico necesita ser neutralizado con carbonato sodio o sosa cáustica. De este modo, se incrementa el valor de pH de la solución, lo que provoca la precipitación de muchas impurezas. Estas impurezas se filtran, obteniendo una solución de ortofostato muy purificada. El proceso de precipitación requiere la adición de agua para la dilución y el lavado de la torta y, por ello, es necesario concentrar la disolución antes de que sea alimentada a la etapa de calcinación del STPP. Si no se realizan etapas adicionales del proceso, la calidad

del STPP que se obtiene por esta vía no es suficiente para su aplicación en productos alimenticios y, por tanto, este STPP sólo servirá para detergentes.

En esta vía el ácido verde sin purificar se emplea como materia prima y o bien se utiliza el ácido verde concentrado (MGA) cuando el ácido se compra o se transporta desde fuera del emplazamiento de producción de STPP, o bien se emplea el ácido verde no concentrado, que proviene directamente de la roca de fosfato, cuando el proceso de ácido fosfórico se opera en el emplazamiento dentro de un complejo químico integrado. Dependiendo del proceso utilizado, el consumo de energía del proceso de STPP variará considerablemente en función de la concentración de la materia prima de ácido verde.

Para ambos procesos, el sulfato que contiene el ácido verde no se elimina suficientemente mediante los procedimientos de limpieza. Por tanto, ambas rutas normalmente tienen una etapa de eliminación de sulfato antes de la operación de limpieza. Aunque ambas rutas pueden diferir en ciertos aspectos de la tecnología aplicada, las dos contienen las mismas etapas clave, es decir, eliminación de sulfato, eliminación de otras impurezas y la concentración.

Tal y como se ha señalado anteriormente en la Sección 6.2.1.1, la purificación del ácido mediante extracción da lugar a un producto comercial de ácido fosfórico concentrado puro. Este producto tiene una amplia gama de aplicaciones diferentes al STPP. Por tal motivo, esta vía queda excluida del presente documento. Por otra parte, la vía de precipitación se dedica exclusivamente a la producción de STPP y, por tanto, se incluye aquí (véase la Figura 6.1 en la cual los límites del proceso de producción de STPP se indican mediante la línea punteada).

La Figura 6.2 muestra las etapas del proceso aplicadas en la producción de STPP. Estas etapas están relacionadas con las rutas de proceso presentadas en la Figura 6.1.



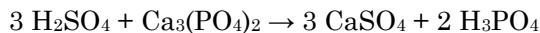
Figura 6.2: Rutas y etapas de proceso aplicadas en la producción de STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004]

La utilización en este proceso de un lavador de gas residual, un ciclón de gas residual y un filtro de mangas no es universal.

6.2.2.2 PROCESO DE ÁCIDO VERDE A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO SÓDICO

6.2.2.2.1 *Pretratamiento del ácido verde*

El objetivo de la etapa de pretratamiento o de purificación consiste básicamente en eliminar las impurezas relacionadas con el ácido sulfúrico formadas durante la fabricación del ácido fosfórico. Esto se consigue añadiendo cal, roca de fosfato o fosfatos de calcio reciclados. El principal precipitado es el sulfato de calcio (yeso) así como pequeñas cantidades de precipitados de otros metales en forma de compuestos fluorados complejos. La materia orgánica se puede eliminar al mismo tiempo añadiendo carbón activo. La reacción principal en esta etapa es la siguiente:



El precipitado se separa mediante operaciones de decantación y filtrado. El producto resultante es un ácido verde bajo en sulfato que se procesa después en la etapa de neutralización (purificación principal y secundaria).

6.2.2.2.2 *Neutralización del ácido verde pretratado*

En la Figura 6.3 se muestra el esquema del proceso de neutralización y purificación del ácido verde. La aplicación del tratamiento de gas residual en el proceso no es universal.

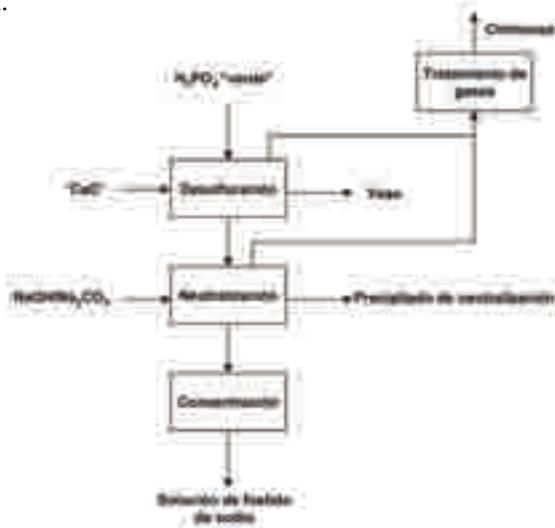


Figura 6.3: Esquema del proceso – neutralización y purificación del ácido verde [93, CEFIC-CEEP, 2004]

La etapa de neutralización implica la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio al ácido verde pretratado, con el fin de obtener una relación molar Na:P en torno a 5:3, es decir, la proporción final de estos elementos en el STPP. La elección del tipo de álcali que se añade depende de la disponibilidad del mercado. El hidróxido de sodio va acompañado de un 50% de contenido de agua, por lo tanto, su utilización supone un consumo de energía mayor durante la etapa de concentración.

La neutralización/precipitación se lleva a cabo en varias etapas para mejorar el rendimiento de P_2O_5 y eliminar las impurezas. La configuración exacta del proceso utilizado y la cantidad de torta precipitada dependen de la naturaleza y de la cantidad de impurezas que contiene el ácido verde. La mayor parte de las impurezas provienen de la roca de fosfato empleada para producir ácido verde, un factor que varía considerablemente la composición de una fuente a otra. El ácido fosfórico se convierte en solución de ortofosfato con una relación molar adecuada de Na:P que aumenta de la primera etapa a la segunda. En estas dos etapas de neutralización se forman ciertos precipitados que se eliminan posteriormente mediante las correspondientes operaciones de filtración. Normalmente se llevan a cabo en filtros rotatorios o filtros prensa. Se puede realizar un tratamiento adicional de la torta.

Las tortas de filtro, que finalmente se obtienen, suelen contener menos del 20% de P_2O_5 y un contenido variable de flúor. Están compuestas de fosfatos de metales insolubles y compuestos fluorados de metales complejos, lo que implica una eliminación importante de impurezas que provienen de la materia prima inicial. Este residuo se debe llevar a balsas de decantación, junto con el yeso obtenido durante la etapa de purificación, o se puede utilizar en otra parte. El filtrado resultante, es decir, la solución de ortofosfato de sodio, se pasa a la clarificación. El producto intermedio es un ortofosfato de sodio diluido puro compuesto de fosfato monosódico y disódico en una relación molar de 1:2.

6.2.2.2.3 *Concentración de la solución de ortofosfato de sodio*

La etapa de concentración supone la eliminación del contenido de agua del ortofosfato sódico para convertirlo en un ortofosfato concentrado, aumentando así la concentración desde un nivel inicial de P_2O_5 de alrededor de 18,5% hasta 29-31%. Esto es necesario para garantizar el funcionamiento correcto en la siguiente etapa (tanto en un horno de calcinación como en una torre de pulverización).

Si en la etapa de concentración se utiliza vapor virgen, se puede llevar a cabo en evaporadores de acción simple, doble o triple, siendo este último la unidad de mayor eficiencia energética. Por otra parte, se pueden utilizar numerosas fuen-

tes de calor disponibles localmente, como por ejemplo el gas residual de los calcinadores proveniente de la siguiente etapa de proceso.

6.2.2.3 PROCESO DE ÁCIDO PURIFICADO A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO

6.2.2.3.1 *Neutralización del ácido purificado*

El ácido utilizado en esta ruta está ya purificado, por lo que esta etapa consiste en una reacción simple con base de ácido. El procedimiento químico es equivalente al proceso descrito en la Sección 6.2.2.2, sin embargo no se forman tortas y no se necesita añadir agua. La etapa de neutralización implica la adición de óxido de sodio, en forma de hidróxido o carbonato, con el fin de obtener una relación molar Na:P de alrededor de 5:3 que es la proporción final de estos elementos en el STPP.

La elección en cuanto a qué tipo de óxido de sodio se debe añadir depende de la disponibilidad del mercado (véase la Sección 6.2.2.2). La neutralización se lleva a cabo de forma discontinua en dos etapas. En la primera – la preneutralización – se produce una solución de fosfato sódico con una relación molar Na:P de cerca de 1:6. A continuación, la solución se transfiere a uno de los dos reactores de postneutralización donde su relación molar se ajusta con precisión a 1:666. Esta operación se lleva a cabo añadiendo varias veces hidróxido de sodio o ácido fosfórico. Se monitoriza continuamente mediante un analizador “on line”. El producto resultante es una solución de ortofosfato sódico concentrado puro con una relación molar de fosfato monosódico a fosfato disódico de 1:2.

6.2.2.4 PROCESO DE SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO A STPP

6.2.2.4.1 *Calcinación*

En esta etapa, la solución de ortofosfato se seca para formar ortofosfatos sólidos que, más adelante, se tratan para conseguir su policondensación. Estas etapas se pueden realizar en una sola operación aunque otras configuraciones de proceso tienen dos etapas separadas. Normalmente el proceso es continuo.

La química del proceso de calcinación para fabricar STPP se basa en una reacción de condensación de una mezcla de una molécula de MSP y dos de DSP. Esta reacción libera dos moléculas de agua para formar STPP. Cuando esta mezcla de fosfatos se calienta entre 300 y 500 °C durante mucho tiempo y después se enfriá lentamente, todo el producto pasará a una forma de tripolifosfato.

La etapa de calcinación se basa en la siguiente reacción:



Para llevar a cabo las etapas de secado y de condensación se puede utilizar una torre de pulverización o un horno rotatorio.

La planta de STPP se puede organizar de la siguiente forma:

- un horno único rotatorio donde la solución caliente de ortofosfato se bombea en un extremo del horno. A lo largo del horno hay un área de evaporación, un área de secado y un área de calcinación. La solución puede ir en corriente o en contracorriente al flujo de gases calientes que entran en el horno. La solución de ortofosfato se evapora mientras se va moviendo a través del horno. En el punto intermedio existe el riesgo de que la torta se pueda adherir al interior de la superficie del horno creando importantes problemas. Este riesgo se minimiza si se mantiene un gradiente adecuado de temperatura y también mediante la geometría interior del horno y una serie de martillos que golpean la parte exterior del revestimiento. De esta forma, el nuevo producto se granula sobre un lecho de circulación y se puede llevar al área de calcinación. Se tiene constancia de las configuraciones de un solo paso como de la recirculación de sólidos. El horno se puede ampliar con un recipiente de maduración siempre que se garantice que la reacción para formar STPP es completa;
- una torre de pulverización para el secado de la solución de ortofosfato donde la solución se pulveriza en gases calientes garantizando el secado de la solución mediante la reducción a polvo. A continuación se lleva a cabo la calcinación en un horno rotatorio donde el ortofosfato de sodio seco se convierte en STPP. El horno se alimenta con partículas secas que se sacan fuera de la torre de pulverización. Aquí también se debe incluir una etapa de maduración posterior al horno;
- una torre de pulverización donde la solución se seca y los sólidos se policondensan (calcinados) en la propia torre. De ese modo, el proceso se realiza fundamentalmente en una sola etapa en la torre de pulverización. Un tiempo de residencia adecuado en la parte inferior de la torre a elevadas temperaturas garantiza la maduración completa a STPP.

Dependiendo de la configuración de la planta de STPP se obtiene polvo fino o grueso o bien se obtiene un producto granular. En caso necesario, las configuraciones de horno único rotatorio pueden incluir circulación de sus contenidos a través de las etapas de molido y de tamizado. En la mayoría de los casos se utiliza gas natural como combustible, aunque se pueden utilizar otros combustibles si están disponibles localmente y si su empleo es más práctico que el gas natural.

En la fase final de estas etapas del proceso de calcinación y/o pulverización/calcinación, los residuos sólidos del flujo de gas se pueden eliminar mediante ciclones. Se emplea un sistema de lavado para purgar los gases de descarga por chimenea que pueden contener fluoruros, gotitas de ortofosfato o partículas

finas/aerosoles de ortofosfato y STPP. El agua de lavado de este sistema de lavado se puede utilizar para la producción de la solución purificada de ortofosfato sódico.

De forma opcional se puede emplear el calor del gas residual para concentrar la solución entrante de ortofosfato.

La calcinación se puede llevar a cabo a varias temperaturas, lo que determina cuál de las dos etapas cristalográficas (I o II) de STPP se forman. Las temperaturas más elevadas dan lugar a un mayor contenido en la etapa I. Ambas etapas tienen sus propios campos de aplicación y difieren principalmente en el comportamiento del STPP durante el enlodado y la disolución en aplicaciones posteriores.

Las partículas de producto “fuera de especificación” se pueden reciclar de nuevo en el proceso como sólidos o a través de la solución.

6.2.2.4.2 *Enfriamiento e hidratación*

En las tres opciones de proceso, a la etapa de maduración le sigue una etapa de enfriamiento. Esto puede tener lugar en un tambor rotatorio de enfriamiento con agua o en un enfriador con flujo de aire. El producto final de STPP sale a una temperatura entre 40 – 80 °C.

El STPP también puede hidratarse añadiendo agua destilada durante o después de estas etapas del proceso. La hidratación permite la conversión de parte del producto de la etapa I o de la etapa II en STPP hexahidratado, que mejora los resultados del STPP en un número de aplicaciones para detergente (aumenta la velocidad de disolución).

6.2.2.4.3 *Molido y tamizado*

Después de la etapa de enfriamiento y de la etapa de hidratación opcional, el producto se puede moler o tamizar para obtener partículas de varios tamaños. El producto de STPP molido y tamizado se transporta bien neumáticamente o mediante cintas transportadoras hasta silos de almacenamiento y posteriormente a contenedores adecuados o se empaqueta en bolsas. Para prevenir la emisión de polvo a la atmósfera, se utiliza un sistema de ciclón y filtro de mangas para retener cualquier partícula y garantizar que se cumplen los requisitos en cuanto a la emisión de polvo.

6.2.3 Consumo actual y niveles de emisión

En las Secciones 6.2.3.1, 6.2.3.2 y 6.2.3.3 se ilustran los principales aspectos medioambientales y agentes de contaminación generados en el proceso de producción del tripolifosfato de sodio de acuerdo con las rutas de proceso analizadas hasta ahora.

6.2.3.1 DE ÁCIDO VERDE A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO

Fase	Problema medioambiental	Efecto
Desulfatación	Consumo	Reactivos: ácido fosfórico y óxido/hidróxido/fosfato de calcio Reactivos secundarios opcionales: carbón activo Energía eléctrica: mezcladores y bombas
	Contaminación atmosférica	Gases residuales: vapores de fluoruro y gotas de solución de ortofosfato
	Residuo líquido	-
	Residuo sólido	Yeso (precipitado de sulfato cálcico)
	Contaminación acústica	No cuantificada
Neutralización y filtración	Consumo	Reactivos: ácido verde sin sulfato y carbonato de sodio y/o sosa cáustica Reactivos secundarios opcionales: aditivos (agentes antiespumantes, carbón activo si se utiliza, agentes de filtración) Energía eléctrica: mezcladores y bombas
	Contaminación atmosférica	Gotas de solución de fosfato o partículas de polvo
	Residuo líquido	-
	Residuo sólido	Tortas con un contenido en fosfato insoluble, bolsas de papel si se utiliza carbón activo, tela de filtración, mangas para otros aditivos.
	Contaminación acústica	No cuantificada
Concentración	Consumo	Reactivos: ortofosfato sódico diluido Reactivos secundarios: Energía: vapor y energía eléctrica u otro tipo de calor secundario disponible localmente
	Contaminación atmosférica	
	Residuo líquido	Opcional: agua de refrigeración
	Residuo sólido	
	Contaminación acústica	No cuantificada

Tabla 6.3: Aspectos medioambientales – proceso STPP: de ácido verde a solución de ortofosfato [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.2 DE ÁCIDO PURIFICADO A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO

Fase	Problema medioambiental	Efecto
Neutralización	Consumo	Reactivos: ácido fosfórico purificado y carbonato de sodio y/o sosa cáustica Reactivos secundarios y aditivos: nitrato sódico Energía: - vapor - energía eléctrica: mezcladores y bombas
	Contaminación atmosférica	-
	Residuo líquido	-
	Contaminación acústica	No cuantificada

Tabla 6.4: Aspectos medioambientales – proceso STPP: de ácido purificado a solución de ortofosfato [93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.2.3.3 DE ORTOFOSFATO A SOLUCIÓN DE STPP

Fase	Problema medioambiental	Efecto
Calcinación (pulverización) maduración y enfriamiento	Consumo	Reactivos: solución concentrada de ortofosfato sódico Reactivos secundarios: oxidantes (opcional) Energía: gas natural o combustible y energía eléctrica (horno, ventiladores, bombas)
	Contaminación atmosférica	Partículas STPP, fluoruros, CO ₂ , NO _x , SO _x
	Residuo líquido	Opcional: efluente de lavado
	Residuo sólido	
	Contaminación acústica	No cuantificada en decibelios
Molido y empaquetado	Consumo	Reactivos: tripolifosfato de sodio Energía eléctrica: molinos, vacío y cintas transportadoras/sopladores
	Contaminación atmosférica	Partículas de polvo
	Residuo líquido	
	Residuo sólido	Filtros de mangas utilizados
	Contaminación acústica	No cuantificada en decibelios

Tabla 6.5: Aspectos medioambientales – proceso STPP: de solución de ortofosfato a STPP seco [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.4 CONSUMO ELÉCTRICO PARA TODO EL PROCESO – LAS DOS RUTAS

En la Tabla 6.6 se muestra el consumo eléctrico en el proceso completo basado en la ruta del ácido verde y en la ruta del ácido purificado (desde ácido a STPP seco).

Ruta	Energía de entrada	Unidades	Intervalo
Ruta ácido verde	Electricidad	kwh/t de STPP seco	160 – 200
Ruta ácido purificado	Electricidad	kwh/t de STPP seco	90 – 180

Tabla 6.6: Consumo eléctrico en todo el proceso basado en la ruta del ácido verde y la ruta del ácido purificado (de ácido a STPP seco) [93, CEFIC-CEEP, 2004]

En las Secciones 6.2.3.5, 6.2.3.6 y 6.2.3.7 se recogen las entradas y las emisiones asociadas con la producción de STPP y, en consecuencia, los datos se dividen en las dos rutas de proceso alternativas para obtener la solución de ortofosfato, seguidas por la parte final del proceso que va desde la solución de ortofosfato hasta el producto de STPP seco.

6.2.3.5 CONSUMOS Y EMISIONES: DE ÁCIDO VERDE A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO

Consumo	Unidades	Intervalo	Concentración de emisiones gaseosas
Ácido fosfórico “verde”	P ₂ O ₅ equivalente en kg/t de STPP seco	580 – 605	
NaOH/Na ₂ CO ₃	NaOH equivalente en kg/t de STPP seco	570 – 600	
Electricidad	kwh/t de STPP seco	Véase la Tabla 6.6	
Energía calorífica/vapor ***	GJ/t de STPP seco	1,1 – 5,1	
Agua de enfriamiento +	m ³ /t de STTP seco	0 – 0,5	
Agua de proceso +	m ³ /t de STTP seco	0 – 4	
Otros ingredientes			
Carbón activo	kg/t de STTP seco	<1	
Óxido de calcio *	kg de CaO equivalente por tonelada de STTP seco	10 – 26	
Sulfuros		Datos confidenciales	
Producto: Solución de ortofosfato de sodio alimentado en la siguiente etapa del proceso			
Emisiones			
Emisiones sólidas			

Torta de yeso (sulfatos)	kg de materia seca/t de STPP seco	40 – 80	
Torta de otras impurezas	kg de materia seca/t de STPP seco	65 – 150	
Emisiones gaseosas			
CO ₂ **	kg/t de STPP seco	0 – 335	0 – 765000 mg/Nm ³ seco
Flúor	kg/t de STPP seco	<0,2	4,5 – 20 mg/Nm ³ seco
Fosfato	kg/t de STPP seco	<0,05	10 – 33 mg/Nm ³ seco
Sulfuros	kg/t de STPP seco	No cuantificado	0,8 – 1 mg/Nm ³ seco

* El óxido de calcio se introduce normalmente como caliza o en la roca de fosfato dependiendo del procedimiento
** Las emisiones de CO₂ dependen del uso de Na₂CO₃ como agente de neutralización en contraposición con el uso de NaOH
*** El consumo de energía dependerá directamente de la concentración de ácido verde utilizada como materia prima y de la concentración de la solución de ortofosfato que se produce como salida y, por tanto, varía ampliamente
+ Los valores de cero para el consumo de agua de refrigeración y de proceso se corresponden con el reciclado de este agua en sistemas cerrados o su reutilización en lavadores u otras instalaciones relacionadas con la producción de STPP o en cualquier otro lugar en emplazamientos integrados

Tabla 6.7: Consumo y niveles de emisión – de ácido verde a solución de ortofosfato [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.6 CONSUMOS Y EMISIONES: DE ÁCIDO PURIFICADO A SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO

Consumo	Unidades	Intervalo
Ácido fosfórico purificado	kg de P ₂ O ₅ /t de STPP seco	581 – 588
NaOH/Na ₂ CO ₃	NaOH equivalente en kg/t de STPP seco	545 – 550
Electricidad	kwh/t de STPP seco	*
Energía calorífica/vapor ***	GJ/t de STPP seco	0,6 – 0,8
Producto: solución de ortofosfato de sodio alimentado en la etapa siguiente		
Emisiones gaseosas		
CO ₂ **	kg/t de STPP seco	0 – 335

* Véase la Sección 6.2.3.4 arriba
** Las emisiones de CO₂ dependen del uso de Na₂CO₃ como agente de neutralización en contraposición con el uso de NaOH
*** El consumo de energía dependerá directamente de la concentración de ácido verde utilizada como materia prima y de la concentración de la solución de ortofosfato que se produce como salida y, por tanto, varía ampliamente

Tabla 6.8: Consumo y niveles de emisión – de ácido purificado a solución de ortofosfato [93, CEFIC-CEEP, 2004]

6.2.3.7 CONSUMOS Y EMISIONES: DE SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO A STPP SECO

Consumo	Unidades	Intervalo	Concentración de emisiones gaseosas
Solución de ortofosfato proveniente de los procesos anteriores			
Electricidad	kwh/t de STPP seco	◊	
Energía calorífica ***	GJ/t de STPP seco	4,2 – 7,5	
Agua de enfriamiento +	m ³ /t de STPP seco	0 – 50	
Agua del proceso +	m ³ /t de STPP seco	0 – 0,6	
Aditivos			
Agentes oxidantes *	kg/t de STTP seco	<5	
Agentes antiespumantes, coadyuvantes de la filtración	kg/t de STTP seco	<5	
Emisiones gaseosas			
CO ₂ **	kg/t de STPP seco	250 – 465	30000 – 200000 mg/Nm ³ seco
CO	kg/t de STPP seco	1 – 9,2	300 – 3600 mg/Nm ³ seco
COV	kg/t de STPP seco	0 – 2,4	1 – 2000 mg C/Nm ³ seco
Flúor	kg/t de STPP seco	<0,3	1 – 70 mg/Nm ³ seco
NO _x	kg/t de STPP seco	<1,1	50 – 250 mg/Nm ³ seco
SO ₂	kg/t de STPP seco	0,02 – 0,4	1 – 35 mg/Nm ³ seco
P ₂ O ₅ gotas y polvo	kg/t de STPP seco	<0,5	30 – 190 mg/Nm ³ seco
Polvo	kg/t de STPP seco	<0,9	5 – 130 mg/Nm ³ seco

* Se pueden utilizar productos químicos diferentes como agentes de oxidación incluyendo clorato de sodio, nitrato de sodio, etc.

** Las emisiones actuales de CO₂ dependerán del combustible utilizado. Para realizar esta tabla, todos los combustibles se convierten en emisiones de CO₂ calculadas como equivalentes de gas natural.

*** El consumo de energía dependerá directamente de la concentración de la solución de ortofosfato utilizado como materia prima (de procesos previos) y esto varía significativamente

+ Los valores de “cero” para consumo de agua de refrigeración y de proceso se corresponden con el reciclado de agua en sistemas cerrados o su reutilización en lavadores u otras instalaciones relacionadas con la producción de STPP o en cualquier otro lugar en emplazamientos integrados

◊ Véase la Sección 6.2.3.4 anterior.

Nota: La naturaleza y los niveles de descarga acuosa son, en gran parte, una función de los sistemas instalados de limpieza de gas patentados (lavadores de gas de combustión). Los flujos acuosos se vuelven a introducir en el sistema (por ejemplo reciclando el agua de proceso en los lavadores) antes de ser tratados en sistemas de tratamiento de agua integrados en el emplazamiento.

Tabla 6.9: Consumo y niveles de emisión – de solución de ortofosfato a STPP seco [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Por último, cabe destacar que el consumo de energía y las emisiones que provienen de la producción de ortofosfato y, a continuación, de STPP que se basa en la ruta del ácido verde, no son comparables con aquellas que provienen de la producción de STPP basada en la ruta del ácido fosfórico purificado, ya que la purificación del ácido y, por tanto, las emisiones relacionadas con esta etapa, tienen lugar en la etapa inicial del último proceso y, por tanto, están fuera del alcance de este documento – véanse las Secciones 6.2.3.1. hasta la 6.2.3.7 anteriores.

6.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de proceso, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos.

También se analizan los procesos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben tenerse en cuenta a la hora definir las MTD, y las técnicas de esta sección se referirán a una o varias de estas consideraciones. En la medida de lo posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva. El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD.

Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 6.10:

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a plantas en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 6.10: Información desglosada para las técnicas descritas en este capítulo

Aquí también se hace referencia a la Sección 8.9, que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

En esta sección no se incluyen las técnicas que normalmente se aplican en la industria química y que se describen en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (consúltense el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico CWW).

6.2.4.1 PRETRATAMIENTO DEL ÁCIDO VERDE, NEUTRALIZACIÓN Y PURIFICACIÓN

Descripción

La etapa de purificación del ácido verde se caracteriza por tener un gran impacto medioambiental debido a la generación de emisiones de sólidos.

Estas emisiones de sólidos tienen lugar inevitablemente de diferentes formas en cualquier ruta a partir de ácido fosfórico sin purificar (producido desde roca de fosfato) hasta productos de fosfato. La cantidad y la naturaleza de las emisiones depende, en primer lugar, de la calidad y de la naturaleza de la roca de fosfato (niveles de impurezas) y de la ruta que transforma la roca de fosfato a productos de fosfato. En lo que respecta a este documento, para la ruta que produce STPP para detergente directamente a partir de ácido verde (véase la Sección 6.2.1.1.1), las emisiones de sólidos se generarán y se gestionarán en la zona de producción del STPP. En cambio, para la ruta que utiliza el ácido fosfórico purificado como materia prima (véase la Sección 6.2.1.1.2), las emisiones se generarán en la etapa inicial en el emplazamiento de producción del ácido fosfórico purificado.

Sin embargo, debido a que la ruta de producción de STPP para detergente a partir de ácido fosfórico purificado no incluye la etapa de purificación del ácido verde (la purificación por esta ruta se lleva a cabo en la etapa inicial y lleva asociada las emisiones de sólidos que ocurren en la etapa inicial, fuera del ámbito de aplicación de este documento), en el presente documento no se puede comparar totalmente las dos rutas para producir STPP para detergente (véanse las Secciones 6.2.1.1.1 y 6.2.1.1.2) ni evaluar el impacto medioambiental relativo a estas rutas.

Por tanto, aquí sólo se incluye la ruta de pretratamiento del ácido verde mediante desulfatación y neutralización con NaOH/Na₂CO₃, que da lugar a la eliminación de impurezas (véase la Figura 6.1).

La etapa de neutralización implica la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio al ácido verde pretratado (véase la Sección 6.2.2.2). La neutralización/precipitación se lleva a cabo en varias etapas para mejorar el rendimiento de P₂O₅ y eliminar las impurezas. Las tortas de filtro que se obtienen finalmente con valores normalmente menores de 20% de P₂O₅ y un contenido variable en flúor, están constituidas por fosfatos insolubles de metales y compuestos complejos fluorados de metales. Este residuo normalmente se lleva a balsas de decantación junto con el yeso obtenido durante la etapa de purificación.

Las emisiones de sólidos comprenden la torta de sulfato (yeso) y las tortas de precipitación que contienen otras impurezas. La cantidad de tortas que se producen durante la etapa de purificación depende de la cantidad de impurezas que contenga el ácido fosfórico verde y de la configuración de la etapa de precipitación (el número de etapas de proceso y el pH y las concentraciones de ácido en

estas etapas). Cada planta tiene sus propios métodos patentados para obtener cierto ácido verde o una mezcla de ácidos fosfóricos de diferentes grados.

El filtrado obtenido, es decir, la solución de ortofosfato sódico, se decanta y después se concentra.

Las emisiones gaseosas en esta etapa son los gases de ventilación/de escape de los diferentes recipientes de reacción en la planta de purificación (véase la Figura 6.3). Estos gases residuales se limpian en lavadores de gases.

Ventajas medioambientales logradas

La ruta del ácido verde (como en la Sección 6.2.1.1.1) para la producción de STPP para detergente tiene la ventaja de que integra las etapas de purificación y neutralización y no purifica el ácido a un nivel superior al necesario para productos para detergentes. De este modo el impacto medioambiental global desde la roca de fosfato al detergente se optimiza en esta ruta.

Sin embargo, no se puede realizar una comparativa directa con la ruta de la purificación del ácido seguida de la producción de STPP a partir del ácido purificado (Sección 6.2.1.1.2). Esto se debe a que, por una parte, el proceso de purificación puede tener diferentes impactos medioambientales y, por otra parte, no está incluido en el ámbito de aplicación de este documento.

Efectos cruzados

El contenido de sulfato en el ácido fosfórico verde se convierte en yeso que, en algunos casos y sujeto a un diseño y un control adecuados del proceso, se puede utilizar como material de construcción. Otras impurezas que se extraen del ácido verde son los precipitados que son también residuos sólidos.

Datos operativos

Véanse los datos presentados de la Tabla 6.3. a la Tabla 6.9.

Aplicabilidad

Aplicable a plantas que producen STPP para detergente mediante la ruta del ácido verde.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La calidad del STPP producido.

Ejemplo de plantas

Dos plantas de STPP para detergente en Huelva, España

Una planta de STPP para detergente en Vlissingen, Países Bajos.

Documentación de referencia

[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.2.4.2 CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ORTOFOSFATO DE SODIO

Descripción

Cuando se utilizan fuentes de energía virgen en el emplazamiento y no se recicla el calor de otros procesos, el segundo impacto medioambiental más importante está relacionado con la fase de concentración de la solución de ortofosfato. Aquí es donde se producen las mayores diferencias en cuanto al consumo de energía.

La etapa de concentración se puede llevar a cabo con una fuente de calor secundaria y con evaporadores de acción simple, doble o triple, siendo estos últimos los de mayor eficiencia energética. La utilización del calor residual disponible localmente resulta ventajosa para mantener el consumo de energía muy bajo.

La Tabla 6.11 recoge las características de las técnicas disponibles para la etapa de concentración de la solución de ortofosfato.

La cantidad de energía necesaria durante la etapa de concentración depende de la concentración de la solución de ortofosfato (véase la Sección 6.2.2.3)

Si se utiliza un evaporador de vapor/vacío, se puede seleccionar un sistema de flujo paralelo, un sistema de flujo en contracorriente o una combinación de ambos. En una configuración de sistema de flujo paralelo, la solución pasa de un evaporador al siguiente en la misma dirección que el vapor. La ventaja de este sistema es que, a medida que la presión aumenta en los diferentes evaporadores, la solución va fluyendo desde un evaporador al siguiente por la fuerza de la gravedad.

La desventaja es que el vapor más débil (presión) y más frío (temperatura) debe evaporar la mayor parte de solución concentrada y, por tanto, se necesita hacer más vacío en cada evaporador para lograr un aumento suficiente de temperatura para poder transferir adecuadamente el calor. Los condensados puros obtenidos a partir del contacto indirecto con el vapor en la etapa de concentración se pueden utilizar para producir vapor. Esta configuración puede ser la adecuada cuando se necesita optimizar el equilibrio de agua del proceso. De forma alternativa, una fuente de calor secundaria disponible localmente, se puede utilizar para concentrar la solución de ortofosfato.

El empleo de otro calor disponible localmente para concentrar la solución no produce un condensado y, aunque la planta se optimice en términos de consumo

de energía, también es un consumidor neto de agua. La elección entre las dos alternativas disponibles dependerá de las circunstancias locales.

Cuestión que se evalúa		Evaporador de doble acción	Evaporador de triple acción	Otras fuentes de calor secundarias disponibles localmente
Consumo de material	Materias primas	Solución de ortofosfato	Solución de ortofosfato (18 – 19% de P ₂ O ₅)	Solución de ortofosfato (18 – 19% de P ₂ O ₅)
	Vapor	0,70 – 0,75 kg/kg de agua evaporada	0,56 – 0,60 kg/kg de agua evaporada	Ninguno (utiliza otros calores residuales disponibles localmente)
	Aire	-	-	-
Energía	Eficiencia energética	Media-alta	Alta	Muy alta
Aspectos medioambientales	Contaminación atmosférica	Humos (algún escape de vapor de agua), agua de refrigeración contaminada	Humos	Ninguno
	Residuo líquido	-	-	-
	Contaminación acústica	-	-	-
	Residuo sólido	-	-	-
Influencia en la calidad del producto final				
Costes	Inversiones	Media-alta	Alta	Media-alta
	Costes operativos	Media-baja	Baja	Baja
	Total	Media-alta	Alta	Media
Experiencia previa	Años en el mercado			>30
	Nº de aplicaciones	1	2	1

Tabla 6.11: Técnicas disponibles para la etapa de concentración de la solución de ortofosfato [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Ventajas medioambientales logradas

Minimización de la energía necesaria para la concentración de la solución de ortofosfato de sodio y, por tanto, para la reducción de emisiones gaseosas que provienen de la combustión de los combustibles.

Efectos cruzados

No se han presentado efectos cruzados

Datos operativos

Igual que en la Tabla 6.11 más arriba. Consultense también los datos incluidos de la Tabla 6.3 a la Tabla 6.9.

Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar, en mayor o menor grado, en plantas que producen STPP (véase el número de aplicaciones en la Tabla 6.11 más arriba)

Economía

Véanse los datos incluidos en la Tabla 6.11.

Impulsores de la implementación

Concentración eficiente de energía de la solución de ortofosfato de sodio.

Ejemplo de plantas

Dos plantas de STPP para detergente en Huelva, España

Una planta de STPP para detergente en Vlissingen, Países Bajos

Documentación de referencia

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.2.4.3 CALCINACIÓN DE TRIPOLIFOSFATO DE SODIO

Descripción

En esta etapa, la solución de ortofosfato se seca para formar ortofosfatos sólidos. Estos sólidos se tratan posteriormente para lograr la policondensación (consultese la Sección 6.2.2.4.1). Estas operaciones se pueden llevar a cabo en una sola etapa (tanto en una torre de pulverización como en un horno rotatorio). Otros sistemas de proceso tienen dos etapas separadas (una torre de pulverización y un horno rotatorio). La cantidad de energía consumida durante la etapa de calcinación depende de la concentración de la solución concentrada de ortofosfato que entra y de la temperatura necesaria para producir el producto con las especificaciones requeridas.

Las partes principales del consumo de energía en la etapa de calcinación son el consumo energético para evaporación del agua remanente más la policondensación real. La temperatura media para la producción de STPP y las pérdidas de calor en la configuración de la planta de STPP son las principales fuentes de variaciones en el consumo de energía real. Las partículas de polvo (consultese la Sección 6.2.4.4) en el gas residual constituyen las principales emisiones en esta etapa.

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de la energía necesaria para las calcinaciones del STPP y, por tanto, la reducción de las emisiones gaseosas que provienen de la combustión de combustibles.

Efectos cruzados

Las emisiones en esta etapa son cantidades residuales de flúor en el gas de salida.

Datos operativos

Véase la Sección 6.2.2.4.1 y los datos incluidos de la Tabla 6.3. a la Tabla 6.9.

Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar, en mayor o menor grado, en plantas que producen STPP dependiendo de la configuración de la planta de STPP.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La calidad del producto STPP utilizado en las aplicaciones finales.

Ejemplo de plantas

Las plantas de STPP mostradas en la Tabla 6.2.

Documentación de referencia

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.2.4.4 TÉCNICAS DISPONIBLES PARA CONTROLAR LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS

Esta sección contiene una breve evaluación técnico-económica de las técnicas disponibles para el control y la minimización de las emisiones atmosféricas de las plantas de fabricación de STPP. Véase también la información incluida en el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

En la Tabla 6.12 se presentan las características de las técnicas de reducción de las emisiones empleadas en las plantas de STPP.

Técnica	Ventajas	Desventajas	Análisis de costes	Comentarios
Ciclo-nes*	Pérdidas de presión moderadas. No es necesario mucho espacio. Capaz de trabajar con cargas de mucho polvo y en condiciones de presión y temperatura altas. Disponible en una gran variedad de materiales	Eficiencias de filtrado bajas para partículas de tamaño por debajo de 3 micras (<25 %); pueden aparecer problemas con partículas abrasivas	Baja inversión y costes de operación incluyendo el mantenimiento	Esta técnica se utiliza a menudo en la etapa inicial de otros sistemas de purificación más costosos y complejos, con el fin de eliminar grandes partículas
Lavador de gas*	Alto rendimiento en la eliminación de partículas	Energía media o alta y consumo de agua variable	Véase el BREF sobre CWW	Los lavadores de gas o húmedos son de tipo de aspiración natural o forzada de tipo natural o forzado. Estos últimos tienen un consumo de energía mayor.
Filtro de mangas*	Eficiencia en la eliminación de partículas >99%. Operación de secado	Mayor consumo de energía debido a la pérdida de presión. Se necesitan sistemas de enfriamiento de gas en la etapa inicial de la etapa de filtración (temperaturas máximas 200 – 250 °C). Es necesario reemplazar con regularidad las mangas de los filtros	Bajos costes de inversión para diseños simples o aplicaciones que no requieren equipamiento adicional. Costes de mantenimiento (reparación y sustitución de mangas de filtros)	Los costes dependen de los requisitos de los equipos auxiliares (refrigeración del gas, depuradores, etc.)

* Véase la Sección 8.2.3.7

Tabla 6.12: Características de las técnicas de reducción de emisión utilizadas en las plantas de STPP. [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Descripción

Ciclones

El principio de operación de este equipo se basa en la utilización de diferentes tipos de acción mecánica, en particular, la fuerza centrífuga que trabaja sobre las partículas para separarlas del flujo de gas. El efecto se logra gracias a la geometría y al tipo de entrada que producen modelos de flujo que normalmente se ven en este tipo de sistemas. Los ciclones están compuestos de una cámara cilíndrica que se va abocinando gradualmente en dirección descendente hacia la salida del polvo recogido. Los ciclones pueden ser unidades convencionales o de alta eficacia. Estos últimos tienen un diámetro menor y, por tanto, logran un efecto centrífugo mayor. La elección final se debe realizar considerando tanto los aspectos técnicos como económicos, ya que las unidades de mayor eficiencia tienen mayores pérdidas de presión, lo que implica mayor consumo de energía.

Los ciclones se utilizan muy a menudo y normalmente están conectados a otro sistema más eficaz que elimina partículas mayores reduciendo el flujo de dichas partículas grandes hacia el equipo principal de purificación.

Los ciclones pueden separar partículas de tamaño superior a las 10 micras con una eficiencia máxima del 90%, aunque la eficiencia para tamaños de partícula por debajo de 2-3 micras no es superior al 25%.

Lavadores de gases

Los lavadores de gas húmedos son unos dispositivos donde un líquido (normalmente agua) se utiliza para recoger polvo y niebla. Para atrapar las partículas, el líquido se pulveriza en la corriente de gas formando una niebla cuyas gotas recogen la mayor parte de las partículas. Dependiendo del diseño y de las condiciones operativas, estos lavadores se pueden adaptar para retener tanto partículas finas como gruesas. El proceso de operación se realiza en dos etapas. En una primera etapa de contacto se genera la niebla y el flujo de gas cargado de polvo entra en contacto con la niebla. En la segunda etapa de separación por arrastre las partículas de polvo y la niebla se separan del gas limpio mediante inercia o impacto.

Los lavadores Venturi son los más utilizados en esta industria debido a su flexibilidad y a su sencillez. Los diseños actuales se basan en el flujo descendente de gas a través del contactor Venturi. Son útiles como absorbentes de gas para gases relativamente solubles. También se utiliza otro tipo de lavadores que consumen menos energía.

Filtros de mangas

La eficacia en la retención de partículas en un filtro de mangas depende de la elección adecuada del filtro. Por lo general, los filtros de mangas están compuestos por una serie de tubos cuya pared está hecha del medio filtrante (mangas)

soportada por una estructura adecuada. El montaje contiene una cámara cilíndrica o de tuberías paralelas que termina en la parte inferior en un colector en forma de tolva. Los flujos de gas que se tratan pasan a través del medio de filtración donde las partículas quedan retenidas en la superficie. Gradualmente se forma un espesor que mejora la eficacia de retención pero aumenta la caída de presión. Los filtros se limpian regularmente mediante sistemas mecánicos (vibración, pulsación) o mediante circulación de aire en dirección opuesta tanto de forma continua como discontinua. A la hora de seleccionar el material filtrante se debe tener en cuenta la composición y la temperatura de los gases, la naturaleza de las partículas y su tamaño, la eficacia requerida para la eliminación de polvo y la economía del proceso. Cuando las temperaturas del gas son altas, normalmente se requiere el uso de sistemas de enfriamiento de gas, ya que las temperaturas máximas que pueden soportar estos filtros de mangas rara vez exceden de 250 °C.

La selección del material filtrante es un factor muy importante tanto desde el punto de vista técnico como económico. Este material puede representar entre un 5 y un 20% del coste total del equipo. Además, la reparación y la sustitución de las mangas es uno de los principales puntos del coste operativo. Los filtros de mangas pueden conseguir una eficacia de retención de partículas superior al 99%. Los intervalos de emisión conseguidos para filtros de mangas son menores de 20 mg/m³ y algunas aplicaciones consiguen niveles muy por debajo de este valor.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de las emisiones de polvo de la producción de STPP.

Efectos cruzados

Las aguas residuales se generan cuando se utilizan lavadores de gas húmedos. Sin embargo, algunas instalaciones no generan aguas residuales. Esto se logra mediante la reutilización del agua en la etapa de purificación del ortofosfato sódico o mediante la recogida del agua relativamente limpia obtenida por condensación durante la etapa de concentración.

Datos operativos

No se ha presentado ningún otro dato excepto aquellos incluidos en la Tabla 6.12 mostrada anteriormente.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las plantas que producen STPP.

Economía

Véanse los datos que se incluyen en la Tabla 6.12. Consultense también los datos incluidos de la Tabla 6.3 a la Tabla 6.9.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la recuperación del polvo de STPP.

Ejemplo de plantas

Las plantas de STPP mostradas en la Tabla 6.2 más arriba.

Documentación de referencia

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.3 Fosfatos para alimentos

6.3.1 Información general

Son diversos los motivos por los que los fosfatos para alimentos se estudian brevemente en esta sección pero dado que el tripolifosfato de sodio STPP es también el fosfato para alimentos de mayor volumen producido en Europa, la producción de fosfatos para alimentos (fosfatos para consumo humano o para ingredientes farmacéuticos) se trata ampliamente en la Sección 6.2.

Los fosfatos para alimentos son una familia muy amplia de sustancias producidas a partir de ácido fosfórico purificado o a partir de ácido fosfórico puro por vía térmica.

Por lo tanto, desde el punto de vista de la selección de materia prima y de la interrelación total dentro del grupo de fosfatos inorgánicos (véase la Figura 6.1), se puede considerar que los fosfatos para alimentos tienen diferentes conexiones tanto con los fosfatos para detergente como con los fosfatos para piensos.

Con la excepción del tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) de tipo alimenticio (el producto más representativo), el resto de los productos de fosfato para alimentos son productos de volumen pequeño y no están calificados como productos de gran volumen. Por lo tanto, estos productos no están incluidos dentro del ámbito de aplicación del presente documento. La familia de fosfatos para alimentos incluye, entre muchos otros [6, CEFIC, 2002]:

- Fosfato tripotásico, K_3PO_4 – una sal potásica de ácido fosfórico producida por neutralización con carbonato de potasio y/o hidróxido y secado;
- Fosfato trisódico, Na_3PO_4 – una sal sódica de ácido fosfórico producida por neutralización con carbonato de sodio y/o hidróxido y secado;
- Fosfato monopotásico, KH_2PO_4 – una sal potásica de ácido fosfórico producida por neutralización parcial con hidróxido/carbonato de potasio y cristalización;
- Fosfato dipotásico, K_2HPO_4 – una sal potásica de ácido fosfórico producida por neutralización parcial con carbonato y/o hidróxido de potasio y secado;

- Fosfato dicálcico, CaHPO_4 – una sal de calcio de ácido fosfórico producida por neutralización con hidróxido de calcio y secado;
- Fosfato tricálcico, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ – una sal de calcio de ácido fosfórico producida por neutralización con hidróxido de calcio y secado;
- Fosfato monomagnésico, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – una sal de magnesio de ácido fosfórico producida por neutralización parcial con óxido/carbonato de magnesio y secado;
- Difosfato trisódico, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – una sal trisódica producida por la hidratación de mezclas de difosfato sódico.

Los fosfatos para detergentes, alimentos y piensos emplean materias primas de base similares y pertenecen a la misma categoría de fosfatos inorgánicos de tipo no fertilizante incluidos en el presente capítulo (véase la Secciones 6.1 y la Figura 6.1). Por este motivo esta sección se ha de leer junto con la Sección 6.2 sobre fosfatos para detergente (ya que estos grupos de fosfatos inorgánicos comparten el mismo producto principal, el tripolifosfato de sodio) y junto con la Sección 6.4 sobre fosfatos para piensos (ya que estos grupos comparten la misma materia prima principal, el ácido fosfórico húmedo purificado de tipo no fertilizante).

6.3.2 Procesos y técnicas aplicados

Este proceso se aborda en la Sección 6.2 más arriba ya que el proceso de producción de STPP para alimentación es, en principio, el mismo que el de STPP para detergente mediante la ruta del ácido purificado.

6.3.3 Consumo actual y niveles de emisión

Véase la Sección 6.2 más arriba.

6.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Para una introducción sobre cómo comprender la sección sobre “técnicas que han de considerarse para determinar las MTD” y sus contenidos, consúltese la Sección 6.2.4.

6.3.4.1 SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE FOSFATOS PARA ALIMENTOS

Descripción

Si se compara con el fosfato STPP para detergente fabricado a partir de ácido fosfórico húmedo parcialmente purificado (purificación química) y el fosfato DCP para piensos (véase la Sección 6.4. a continuación) fabricado principalmente a partir de ácido fosfórico húmedo muy purificado (que implica extracción de disol-

ventes), los fosfatos de tipo alimenticio son la única familia de fosfatos inorgánicos que se fabrica utilizando tanto ácido fosfórico húmedo profundamente purificado de tipo no fertilizante como ácido fosfórico puro libre de arsénico de tipo térmico.

El tipo y la pureza del ácido fosfórico para alimentación utilizado como materia prima influyen de forma considerable en la calidad del producto final de fosfato de tipo alimenticio. Las impurezas, los metales pesados y el flúor se deberían evitar en las materias primas ya que no se eliminan en ninguna etapa de purificación posterior. Por lo tanto, se debe hacer primero una preselección entre ácido fosfórico húmedo muy purificado de tipo no fertilizante y ácido fosfórico puro libre de arsénico de tipo térmico (véase la Figura 6.1).

Ambos ácidos de alta pureza son materias primas de uso común en el mercado mundial y se fabrican normalmente en las etapas iniciales en el emplazamiento de la planta de fosfato de tipo alimenticio. Sin embargo, en algunos casos, se fabrican en la zona de producción de fosfato para alimentos.

A pesar de que si se toma como base la economía, el ácido fosfórico húmedo altamente purificado de tipo no fertilizante es la materia prima más utilizada normalmente para la producción de fosfatos inorgánicos para alimentos. En algunos emplazamientos y en casos específicos, el empleo de ácido fosfórico puro de tipo térmico aún puede constituir una alternativa favorable, en particular, cuando se deben cumplir los requisitos de máxima calidad para productos de fosfato de tipo alimenticio.

Ventajas medioambientales logradas

La elección entre utilizar ácido fosfórico húmedo purificado de tipo no fertilizante o ácido fosfórico puro de tipo térmico tiene la ventaja de que no hace falta purificar el ácido a un nivel superior del necesario para productos de fosfato para alimentos y, por tanto, se minimiza el impacto global en el medio ambiente por el proceso de la roca de fosfato al fosfato para alimentos.

Efectos cruzados

La producción de fosfatos para alimentos, basada en el ácido fosfórico tipo térmico a partir de fósforo elemental, implica grandes cantidades de energía necesaria para la producción de fósforo elemental, en la etapa inicial del proceso de ácido fosfórico tipo térmico y en el emplazamiento de producción de fosfato de tipo alimenticio. A su vez, la producción de fosfatos para alimentos, basada en el ácido fosfórico húmedo purificado, implica la generación de grandes cantidades de yeso fosforado y de otros residuos sólidos generados en la etapa de purificación del ácido. Por lo general, se producen en la etapa inicial del proceso de fosfato de tipo alimenticio pero, en algunos casos, en el mismo emplazamiento de producción.

Datos operativos

No se han aportado datos. No obstante ha de consultarse la Sección 6.2 anterior y la Sección 6.4 a continuación ya que esta técnica es, hasta cierto punto, característica de todo el sector de fosfatos inorgánicos.

Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar en las plantas de fosfato de tipo alimenticio que utilizan ácido fosfórico húmedo purificado o ácido fosfórico puro tipo térmico y fabrican productos de fosfato inorgánico de alta calidad.

Impulsores de la implementación

La minimización del impacto en el medio ambiente causado por la producción de fosfatos en toda la cadena de operaciones, empezando por la materia prima de roca de fosfato, pasando por el producto intermedio de ácido fosfórico y concluyendo con el producto de fosfato de tipo alimenticio.

Los requisitos de la máxima calidad de los productos de fosfato para alimentos.

Ejemplo de plantas

Una planta de fosfato para alimentos en Huelva, España (basada en ácido fosfórico húmedo purificado).

Una planta de fosfato para alimentos en Engis, Bélgica (basada en ácido fosfórico húmedo purificado).

Una planta de fosfato para alimentos en Vlissingen, Países Bajos (basada en ácido puro térmico).

Otras plantas de fosfato para alimentos en los EE.UU. basadas en el suministro de ácido fosfórico húmedo purificado o ácido puro térmico fuera de los emplazamientos de producción de fosfato para alimentos.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [84, A. Davister, 1981], [93, CEFIC-CEEP, 2004], [101, RIZA, 2000], [102, UNIDO, 1980], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4 Fosfatos para piensos

6.4.1 Información general

6.4.1.1 INTRODUCCIÓN

Los fosfatos inorgánicos para piensos incluyen compuestos que contienen fósforo proveniente de la roca de fosfato $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ o ácido fosfórico purificado. Mediante la reacción de fosfato con cationes de minerales se produce una gran variedad de fosfatos para diferentes tipos de pienso. Los fosfatos que más se suelen

utilizar para piensos animal son los fosfatos de calcio. El fosfato dicálcico es el más representativo del grupo además de los fosfatos de magnesio, fosfatos de sodio, fosfatos de amonio y una combinación de fosfatos [6, CEFIC, 2002].

En esta sección se abordan 11 procesos industriales diferentes para la producción de fosfatos para piensos y se presenta una descripción detallada del proceso para cada producto. Sin embargo, los niveles de emisión y el consumo sólo se recogen para el fosfato dicálcico que se produce por dos procesos diferentes. Esto se debe a que una gran cantidad de fosfatos inorgánicos para alimentos se producen mediante la ruta del ácido fosfórico. De aquí que este documento sería muy elaborado si se analizaran las emisiones para cada producto de fosfato. Por otra parte, el fosfato dicálcico se caracteriza por ser el de mayor volumen de producción y, por tanto, es un buen producto de referencia que indica las emisiones de las plantas de producción de fosfato [65, CEFIC-IFP, 2004].

Para una introducción general sobre los fosfatos inorgánicos, consúltese la Sección 6.1 anterior.

6.4.1.2 FÓSFORO – UNA FUENTE VITAL EN LA NUTRICIÓN DE ANIMALES

El fósforo es uno de los minerales más importantes en la nutrición animal [65, CEFIC-IFP, 2004]. Después del calcio el fósforo es el segundo elemento más abundante en el cuerpo del animal. Un 80% del fósforo se localiza en huesos y dientes y el fósforo restante en fluidos corporales y tejidos blandos. El fósforo desempeña un papel metabólico clave y tiene más funciones fisiológicas que cualquier otro mineral. Estas funciones abarcan procesos metabólicos importantes tales como:

- desarrollo y mantenimiento de tejidos óseos;
- mantenimiento de la presión osmótica y del equilibrio ácido-base;
- utilización y transferencia de energía;
- síntesis de proteínas, transporte de ácidos grasos, intercambio de aminoácidos;
- crecimiento y diferenciación de células;
- control del apetito, eficiencia de la utilización del pienso y fertilidad.

Un suplemento adecuado de fósforo es esencial para la buena salud del ganado y para la productividad. Cuando un animal no tiene la cantidad adecuada de fósforo, sufrirá deficiencia de fósforo con diversas consecuencias. En cualquier caso afecta al bienestar físico del animal así como a su rendimiento económico.

El fósforo tiene una reactividad química alta. Por ese motivo sólo se da en la naturaleza combinado con oxígeno y con otros elementos en forma de fosfatos.

Las principales fuentes de fosfato son de origen vegetal, animal e inorgánico y contienen cantidades variables de fósforo en formas químicas diferentes.

Aunque las plantas (vegetales) desempeñan el papel más importante en la nutrición animal, los niveles de fósforo proporcionados por un pasto normal y por el material vegetal no son suficientes porque la asimilación del fósforo de estas fuentes es muy baja. Por lo tanto, es necesario un suplemento de fósforo de forma regular para satisfacer las necesidades del animal.

Los fosfatos inorgánicos para piensos de alta calidad ofrecen la combinación de un alto contenido total en fósforo y una excelente digestibilidad y son, por tanto, muy utilizados como suplementos de fósforo. La mayor parte de los fosfatos inorgánicos, utilizados para estos fines, provienen de los fosfatos de roca naturales. Se encuentran principalmente en África, norte de Europa, Asia, Oriente Medio y los EE.UU. (ver el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)). Sin embargo, en su forma natural los fosfatos inorgánicos no son adecuados para la utilización directa en piensos de animales debido a que los animales no pueden metabolizar el fósforo que contienen. Por tanto, los fosfatos de roca se deben tratar químicamente de forma que el fósforo que contienen se transforme en ortofosfato digestible (PO_4^{3-}). Durante este proceso es fundamental el control minucioso de los parámetros de producción para evitar que la molécula de ortofosfato se deteriore y se transforme en formas de fósforo inadecuadas como pirofosfato y metafosfato y para asegurar una relación adecuada de calcio a fósforo para la nutrición animal.

6.4.1.3 ROCA DE FOSFATO – PRINCIPALES PROCESOS FINALES Y PRODUCTOS

Como se muestra en la Figura 6.4, la roca de fosfato se utiliza como materia prima en todos los productos industriales que se basan en fósforo, tales como, fertilizantes, ácido fosfórico, fosfatos para detergentes, fosfatos para alimentos y fosfatos para piensos. Para una introducción general de la industria de fosfatos y la interrelación entre diferentes sectores de la industria inorgánica de fosfatos, consultense la Sección 6.1 y la Figura 6.1.

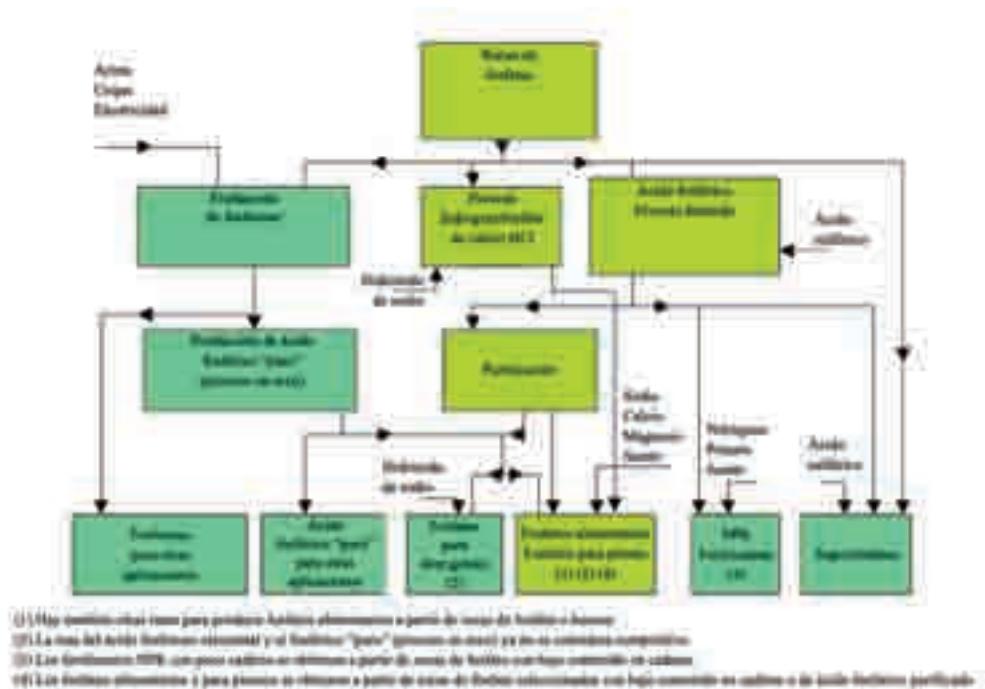


Figura 6.4: Roca de fosfato – principales procesos finales y aplicaciones [65, CEFIC-IFP, 2004]

Los productos más importantes que provienen de la roca de fosfato son básicamente diversos fertilizantes de fosfato (véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)). De 1999 a 2002 el consumo de fosfatos para piensos en Europa occidental fue alrededor de 0,49 – 0,53 millones de toneladas de P₂O₅ (aproximadamente entre 1,2 y 1,3 millones de toneladas de productos de fosfato para piensos), lo que constituye sólo una pequeña parte del consumo de fertilizantes de fosfato que, durante el mismo periodo, varió de 3 a 3,6 millones de toneladas de P₂O₅.

En Europa, los fosfatos inorgánicos para piensos se producen de formas diferentes. La forma más utilizada de producción de fosfatos para piensos consiste en hacer reaccionar el ácido purificado para piensos con una fuente de calcio, magnesio, sodio o amonio o con una mezcla de estas fuentes. De esta forma, se genera un gama de fosfatos para piensos: fosfato de calcio (fosfato dicálcico, monocalcico y monodicálcico), fosfato de magnesio, fosfato de sodio, fosfato de amonio

o una combinación de fosfatos como, por ejemplo, fosfato de calcio-magnesio y fosfato de sodio-calcio-magnesio.

Una segunda forma de producir fosfatos inorgánicos para piensos consiste en hacer reaccionar la roca de fosfato con ácido clorhídrico. Mediante este proceso se forma un fosfato dicálcico cristalino.

Los fosfatos inorgánicos para piensos también se producen mediante la eliminación del flúor de la roca de fosfato. Esto se realiza calentando ($>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) una mezcla de roca de fosfato, ácido fosfórico e hidróxido de sodio o carbonato de sodio con la formación de fosfato de calcio-sodio y fosfato tricálcico. El flúor se elimina y se atrapa como ácido fluorhídrico. Este proceso todavía se utiliza con regularidad en Rusia y en los Estados Unidos, sin embargo, no se utiliza en la Unión Europea por lo que no se abordará aquí.

En vez de utilizar roca de fosfato inorgánico, los fosfatos para piensos se pueden producir también a partir de fuentes orgánicas, es decir, huesos de animales o materia prima para la producción de gelatina. El proceso de producción es bastante similar al proceso de producción de roca de fosfato con ácido clorhídrico – sólo las materias primas son diferentes. Aquí se describe brevemente una ruta de proceso de fosfatos orgánicos de huesos, pero no se muestran los datos de consumo y emisión para este proceso (véase el BREF sobre los mataderos y la industria de subproductos animales).

La Tabla 6.13 refleja que hay cerca de 20 productores de fosfatos inorgánicos para piensos en Europa. Todos juntos tienen una capacidad estimada de entre 2,2 y 2,5 millones de toneladas anuales en cuanto a productos de fosfato para piensos (0,90 – 1,04 millones de toneladas anuales de P_2O_5). Las capacidades que se muestran en la Tabla 6.13 son las de los miembros del CEFIC así como las de los no miembros que también las calculan los miembros del CEFIC. La mayor parte de fosfatos para piensos se produce en la Unión Europea (capacidades alrededor de 2,14 – 2,34 millones de toneladas por año). Un desglose de las capacidades por procesos indica que los fosfatos para piensos se producen principalmente mediante la ruta del ácido fosfórico. La otra parte de los fosfatos para piensos se produce mediante la ruta del ácido clorhídrico en la cual las capacidades son la suma de fosfatos para piensos inorgánicos (basados en roca de fosfato) y orgánicos (basados en huesos).

En la Tabla 6.13 se recogen las capacidades estimadas de producción total europea de fosfatos para piensos.

País productor	Número de productores	Capacidades totales estimadas mín. – máx. de kt por año
Italia	3	235 - 325
Grecia	1	40 - 60
Francia	2	220 -260
Alemania	2	25 - 30
Reino Unido	1	5 - 10
España + Portugal	4	330 - 365
Benelux	3	860 - 865
Escandinavia	1	425
Europa del Este	3	60 - 185
Total estimado para Europa	20	2200 a 2525 (904 a 1037 expresado en P₂O₅)
Total estimado por proceso:		
Ácido fosfórico		1655 - 1925
Ácido clorhídrico (incl. huesos)		545 - 600

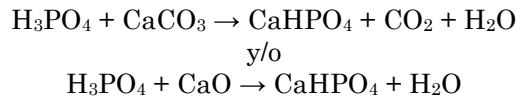
Tabla 6.13: Capacidades estimadas de producción total europea de fosfatos para piensos. [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2 Procesos industriales

6.4.2.1 PROCESOS BASADOS EN ÁCIDO FOSFÓRICO

6.4.2.1.1 *Fosfato dicálcico (DCP)*

El ácido fosfórico purificado reacciona con cal viva y/o carbonato cálcico en condiciones estrictamente controladas. Las reacciones principales son:



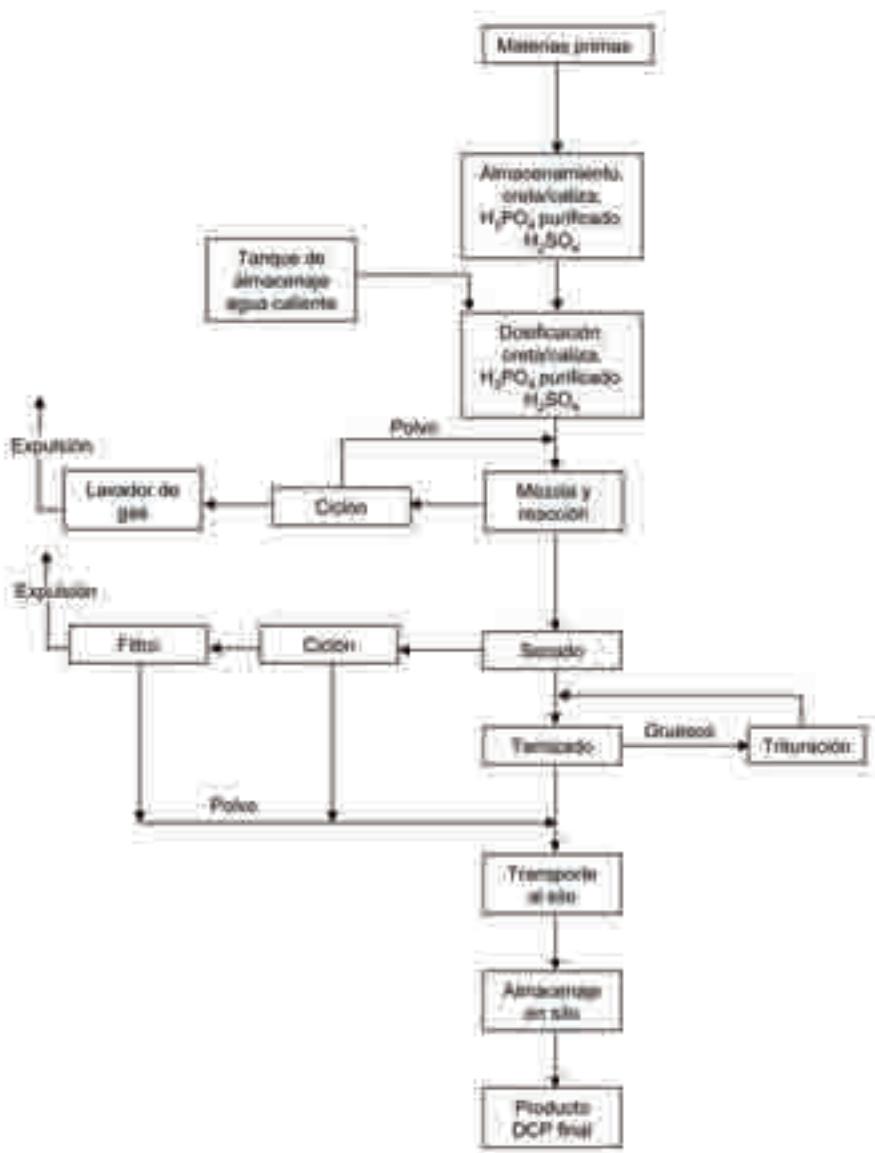


Figura 6.5: Diagrama de bloques – proceso de fosfato dicálcico (DCP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.2 Fosfato monocálcico (MCP)

El fosfato monocálcico para piensos se produce mediante reacción de ácido fosfórico purificado y una fuente de calcio en un granulador en condiciones precisas. Como fuente de calcio se puede emplear el fosfato dicálcico (véase la descripción a continuación) o la caliza /cal viva (véase la descripción a continuación). Después de la granulación, el producto se tamiza hasta un tamaño de grano adecuado, se enfriá y se almacena.

Reacción con fosfato dicálcico

El fosfato monocálcico se obtiene por reacción directa del ácido fosfórico purificado concentrado y sin flúor con fosfato dicálcico. Existe también evidencia de la presencia de una pequeña cantidad de fosfato dicálcico sin reaccionar. La reacción global es:

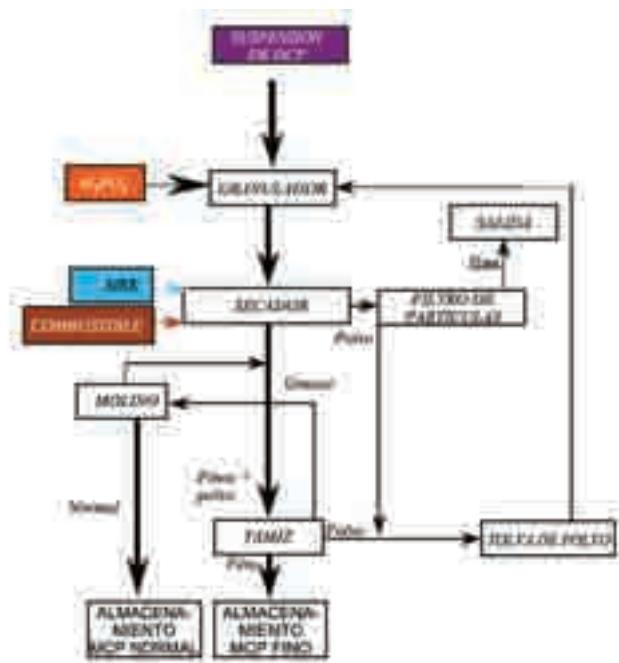
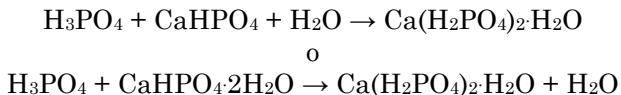
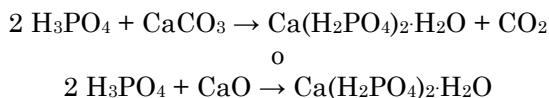


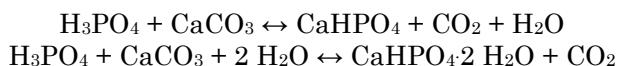
Figura 6.6: Diagrama de bloques – proceso de fosfato monocálcico (MCP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

Reacción con caliza/cal viva

El fosfato monocálcico se obtiene por reacción directa de ácido fosfórico purificado concentrado y sin flúor con caliza finamente molida o cal viva. La reacción global es:



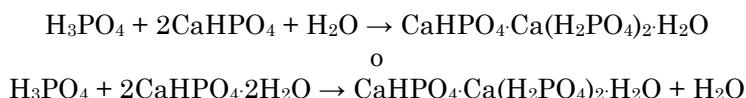
Además, también hay evidencia de la formación de fosfato dicálcico durante el proceso de neutralización:



6.4.2.1.3 Fosfato monodicálcico (MDCP)

El fosfato monodicálcico es un intermedio granular entre el fosfato monocálcico y el dicálcico con una relación calcio-fósforo de aproximadamente 1:1. Se produce por reacción de ácido fosfórico purificado y una fuente de calcio en un granulador en condiciones de reacción precisas. Tanto el fosfato dicálcico como la caliza se pueden utilizar como fuente de calcio. Después de la granulación, el producto se tamiza hasta un tamaño de grano apropiado, se enfriá y se almacena.

La reacción con fosfato dicálcico es:



La reacción con caliza es:



6.4.2.1.4 Fosfato de calcio-magnesio (CaMgP)

El fosfato de calcio-magnesio se produce a partir de fuentes de magnesio y de calcio que se muelen finamente junto con ácido fosfórico. Todas las materias primas se dosifican en un granulador donde tienen lugar las reacciones químicas en condiciones estrictamente controladas. Después de la granulación, el producto se tamiza, se enfriá y se almacena. Este procedimiento da como resultado un

producto final que consiste en un complejo químico que contiene todos los macroelementos añadidos. La reacción es:

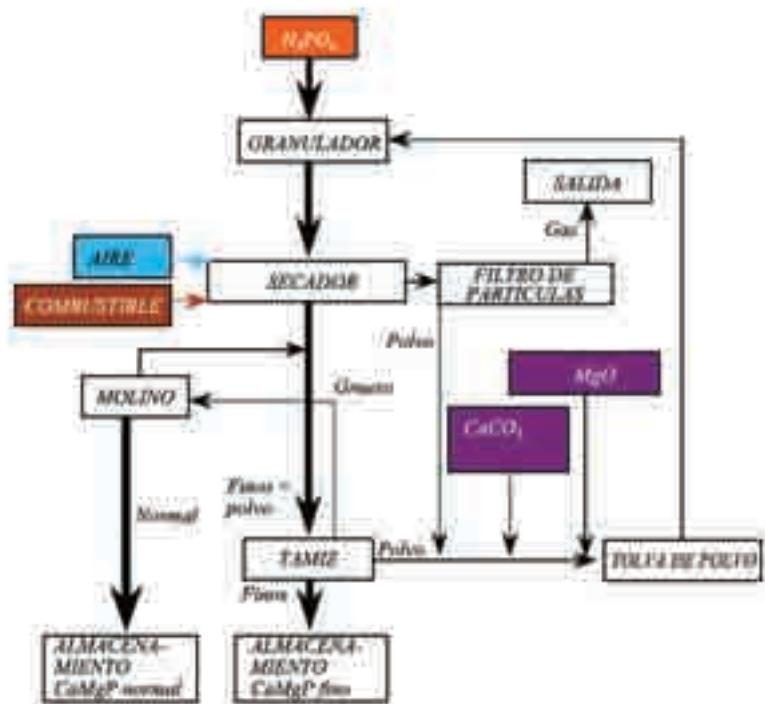
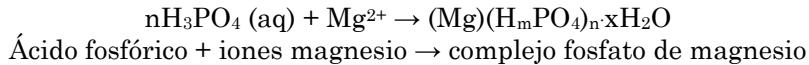


Figura 6.7: Diagrama de bloques – proceso de fosfato cálcico- magnésico (CaMgP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.5 Fosfato magnésico (MgP)

El fosfato magnésico se produce por reacción del ácido fosfórico purificado y del óxido de magnesio en un granulador en condiciones precisas. Después de la granulación el producto se tamiza, se enfriá y se almacena.

La reacción es:



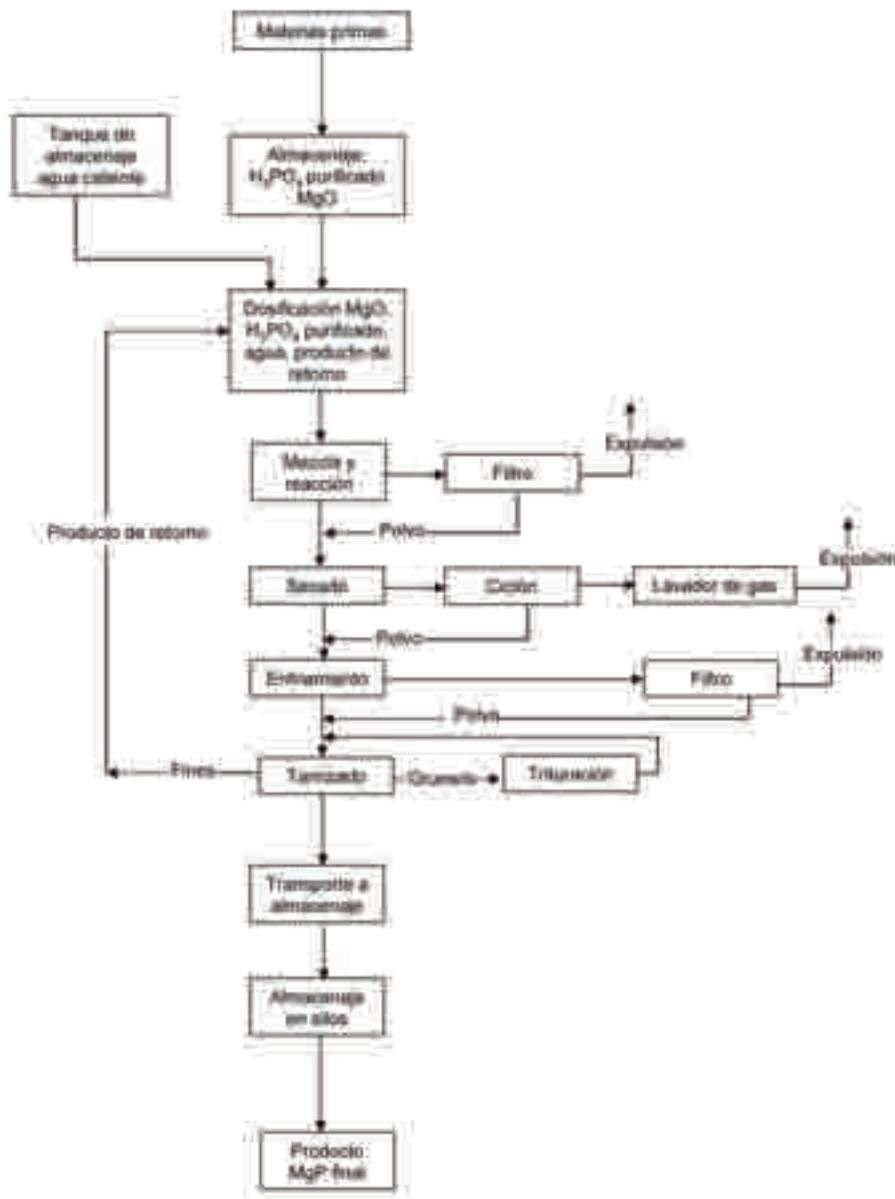


Figura 6.8: Diagrama de bloques – proceso de fosfato magnésico (MgP)
[65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.6 Fosfato de sodio-calcio-magnesio (NaCaMgP)

El fosfato de sodio-calcio-magnesio se produce a partir de fuentes de magnesio, sodio y calcio que se muelen finamente junto con ácido fosfórico. Todas las materias primas se dosifican en un granulador donde tienen lugar las reacciones químicas en condiciones estrictamente controladas. Después de la granulación el producto se tamiza, se enfriá y se almacena. Este procedimiento produce un producto final que consiste en un complejo químico que contiene todos los macroelementos añadidos. La reacción principal (aunque la fórmula de la reacción no está equilibradas:

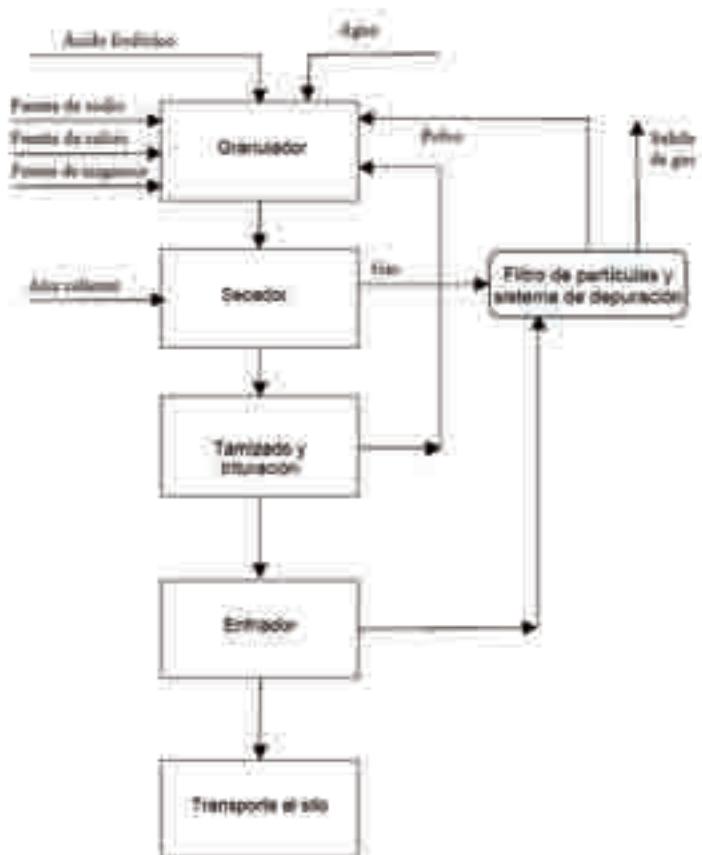
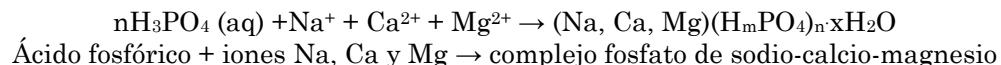
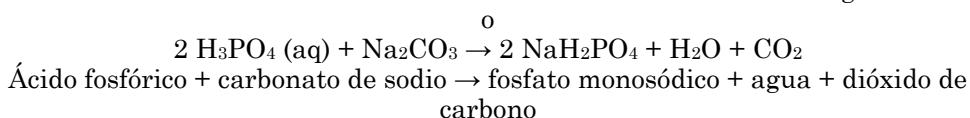
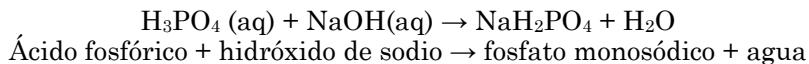


Figura 6.9: Diagrama de bloques – proceso de fosfato de sodio-calcio-magnesio (NaCaMgP) [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.7 **Fosfato monosódico (MSP)**

El fosfato monosódico se produce por reacción de ácido fosfórico puro y una fuente de sodio en un granulador en condiciones precisas. La fuente de sodio puede ser tanto hidróxido de sodio como carbonato de sodio. Después de la granulación, el producto se tamiza, se enfriá y se almacena. La reacción es:

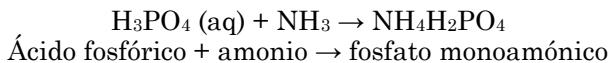


El diagrama de flujo del proceso para producir MSP es muy similar al proceso de NaCaMgP mostrado en la Figura 6.9 anteriormente – pero en este caso sólo la fuente de Na se alimenta en el granulador (sin fuentes de Ca o de Mg).

6.4.2.1.8 **Fosfato monoamónico (MAP)**

El fosfato monoamónico se produce por reacción química de ácido fosfórico purificado con amoniaco en condiciones estrictamente controladas. Después de la granulación, el producto se tamiza, se enfriá y se almacena (véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF)).

La reacción es:

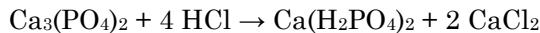


6.4.2.2 PROCESOS BASADOS EN ÁCIDO CLORHÍDRICO (FOSFATO DICÁLCICO)

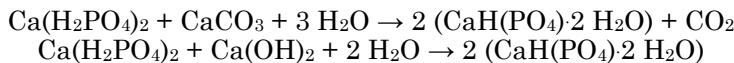
6.4.2.2.1 **A partir de roca de fosfato**

El fosfato dicálcico se produce de acuerdo con las siguientes etapas:

- 1) La roca de fosfato se digiere con ácido clorhídrico en condiciones precisas y estrictamente controladas para la producción de fosfato monocálcico.



- 2) El fosfato monocálcico se precipita con caliza o lechada de cal y se forman cristales de fosfato dicálcico.



3) Filtración y secado del fosfato dicálcico.

La producción de fosfato dicálcico – Descripción del proceso

La roca de fosfato se tamiza y se muele antes de ser digerida con ácido clorhídrico. Las emisiones de polvo a la atmósfera se minimizan mediante la utilización de un equipo de eliminación de polvo adecuado. El polvo recogido se envía también a la unidad de digestión. La roca de fosfato molida se digiere en ácido clorhídrico diluido en reactores de digestión. Los residuos insolubles se separan en separadores por sedimentación con un mecanismo central. Después de su lavado y filtración mediante filtros prensa, se almacenan en vertederos controlados. El excedente de líquido de los espesadores (solución de fosfato monocálcico) se manda a la siguiente etapa del proceso. Para evitar problemas de olores, el aire de los reactores de digestión se recoge y se trata químicamente antes de ser enviado a la atmósfera. En una sección de cristalización, la solución de fosfato monocálcico se trata con caliza o lechada de cal para precipitar cristales de fosfato dicálcico. Los cristales se separan en espesadores, se filtran (filtración al vacío) y se secan (secadores de tambor). El gas residual de los secadores se trata en unidades de eliminación de polvo húmedo o seco antes de ser liberado a la atmósfera.

En la Figura 6.10, se recoge un diagrama de flujo para el proceso de fosfato dicálcico basado en la ruta del ácido clorhídrico.

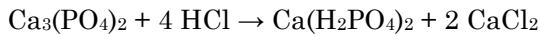
6.4.2.2.2 A partir de fosfatos de huesos (fosfato dicálcico)

El proceso de producción para este tipo de fosfato dicálcico es muy parecido al descrito en la Sección 6.4.2.2.1. La diferencia principal es la materia prima.

Durante la fabricación de la gelatina (véase el documento BREF sobre mataderos y la industria de subproductos de animales), el fosfato tricálcico se elimina de los huesos y se disuelve con ácido clorhídrico en condiciones precisas y estrictamente controladas. Los iones fosfatos obtenidos se precipitan con caliza o lechada de cal. El fosfato dicálcico resultante se separa del residuo y se seca reduciéndolo a polvo.

Las reacciones son:

- 1) Los huesos se digieren con ácido clorhídrico en condiciones precisas y estrictamente controladas produciéndose fosfato monocálcico.



- 2) El fosfato monocálcico se precipita con caliza o lechada de cal y se forman cristales de fosfato dicálcico.

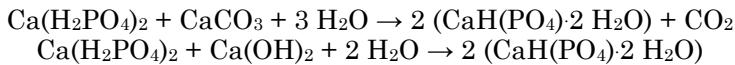




Figura 6.10: Diagrama de bloques – proceso de fosfato dicálcico basado en la ruta del ácido clorhídrico. [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.3 Consumo actual y valores de emisión

6.4.3.1 FOSFATO DICÁLCICO – EL PROCESO DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

El consumo y los valores de emisión, que se muestran en la Tabla 6.14 y Tabla 6.15 a continuación, se corresponden con la producción de fosfato dicálcico (DCP) a partir de ácido fosfórico purificado para piensos.

Tal y como se indica en la Figura 6.4, el ácido fosfórico se produce a partir de roca de fosfato. Este proceso se describe en el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoníaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF). Los principales aspectos medioambientales del proceso húmedo de producción de ácido fosfórico son las emisiones de compuestos gaseosos de flúor y polvo, los vertidos al agua, los residuos de yeso y la radioactividad. Durante la producción de ácido fosfórico, las impurezas se distribuyen entre el ácido fosfórico y el yeso. Por lo tanto, el ácido fosfórico se debe purificar posteriormente para obtener un ácido fosfórico para piensos.

La purificación del ácido fosfórico no se ha descrito en el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción - amoniaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF) ya que, para la mayor parte de los procesos de producción de fertilizantes, esta etapa no es necesaria. No se dispone de información concreta sobre el consumo y las emisiones durante la etapa de purificación del ácido fosfórico.

En la Tabla 6.14 se muestran los valores de consumo de energía y de agua para la producción de fosfato dicálcico (DCP) basada en la purificación de ácido fosfórico para piensos.

Materias primas	
H ₃ PO ₄ purificado tipo pienso, expreso en P ₂ O ₅	0,41 – 0,49 toneladas de P ₂ O ₅ por tonelada de DCP 18%
CaO y/o CaCO ₃ expresado en Ca	0,24 – 0,28 toneladas de Ca por tonelada de DCP 18%
Energía	
Electricidad	20 – 120 kWh por tonelada de DCP 18%
Fueloil	0 – 0,028 toneladas por tonelada de DCP 18%
Gas natural	0 – 27,1 m ³ por tonelada de DCP 18%
Consumo total de energía	37 – 348 kWh por tonelada de DCP 18%
Agua	
	0 – 0,45 m ³ por tonelada de DCP 18%

Tabla 6.14: Valores de consumo – producción de fosfato dicálcico a partir de la ruta del ácido fosfórico [65, CEFIC-IFP, 2004]

En la Tabla 6.15 se recogen los valores de emisión para la producción de fosfato dicálcico (DCP) basada en el ácido fosfórico purificado tipo pienso.

Emisiones a la atmósfera*	
Volumen del gas de escape	1950 – 7800 m ³ por tonelada de DCP 18%
Flúor en el gas de escape (mg de F por m ³ de gas de escape)	Por debajo del límite de detección o no disponible
Polvo en el gas de escape	0,13 – 25 mg de polvo por m ³ del gas de escape
Emisiones al agua*	
Volumen de agua residual	0 – 0,15 m ³ por tonelada de DCP 18%
Fósforo en el agua residual	0 – 5 g de P por m ³ de agua residual
Residuo sólido*	
Naturaleza de los residuos	Polvo proveniente de la limpieza de instalaciones y equipos
Cantidades de residuo sólido	0 – 2 kg por tonelada de DCP 18%
Destino/formas de reutilización	Producción o disposición de fertilizantes

* Excluyendo la producción y la purificación de ácido fosfórico

Tabla 6.15: Valores de emisión – producción de fosfato dicálcico por la ruta del ácido fosfórico [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.3.2 FOSFATO DICÁLCICO – PROCESO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

Los valores actuales de consumo y de emisión mostrados en la Tabla 6.16 y la Tabla 6.17 a continuación, corresponden a la producción de fosfato dicálcico (DCP) basada en la ruta del ácido clorhídrico (únicamente a partir de roca de fosfato).

En la Tabla 6.16 se recogen los valores de consumo para la producción de fosfato dicálcico (DCP) basada en el ácido clorhídrico y la roca de fosfato.

Materias primas	
Roca de fosfato	1,3 – 1,5 toneladas de roca por tonelada de DCP 18%
Ácido clorhídrico (HCl 100 %)	0,60 – 0,80 toneladas de HCl 100 % por tonelada de DCP 18%
CaO, Ca(OH) ₂ o CaCO ₃ , expreso en Ca	0,125 – 0,290 toneladas de Ca por tonelada de DCP 18%
Energía	
Electricidad	51 – 205 kWh por tonelada de DCP 18%
Fueloil	0 – 0,058 toneladas por tonelada de DCP 18%
Gas natural	0 – 100 m ³ por tonelada de DCP 18%
Consumo total de energía	547 – 1145 kWh por tonelada de DCP 18%
Agua	
	19,5 – 33,0 m ³ por tonelada de DCP 18%

Tabla 6.16: Valores de consumo – producción de fosfato dicálcico, ruta del ácido clorhídrico [65, CEFIC-IFP, 2004]

En la Tabla 6.17 se muestran los valores de emisión para la producción de fosfato dicálcico (DCP) basada en el ácido clorhídrico y la roca de fosfato.

Emisiones a la atmósfera	
Volumen de gas de escape	2400 – 9000 m ³ por tonelada de DCP 18%
Flúor en el gas de escape (mg de F por m ³ de gas de escape)	Por debajo del límite de detección o no disponible
Cloruro de hidrógeno	10 – 30 mg de HCl por m ³ del gas de escape
Polvo en el gas de escape	10 – 50 mg de polvo por m ³ del gas de escape
Emisiones al agua	
Volumen de aguas residuales	20 – 34 m ³ por tonelada de DCP 18%
Fósforo en las aguas residuales	1 – 8 g de P por m ³ de agua residual
Cloruro cálcico en las aguas residuales	30 – 70 kg de CaCl ₂ por m ³ de agua residual
Metales en las aguas residuales	<1 ppm por m ³ de agua residual (suma de Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
Residuo sólido	
Naturaleza de los residuos	Insolubles; tortas de filtro
Cantidades de residuos sólidos	100 – 240 kg por tonelada de DCP 18%
Destino/formas de reutilización	Producción de fertilizantes o almacenamiento controlado

Tabla 6.17: Valores de emisión – producción de fosfato dicálcico, ruta del ácido clorhídrico [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Para una introducción sobre cómo comprender la sección sobre “técnicas que deben de tenerse en cuenta en la definición de las MTD” y sus contenidos, consultese la Sección 6.2.4.

Los fosfatos para piensos, siendo el fosfato dicálcico (DCP) el producto principal, se producen en la Unión Europea donde principalmente se utilizan dos procedimientos: la ruta del ácido fosfórico y la ruta del ácido clorhídrico. Aquí, no se incluye la tercera ruta basada en el proceso de intercambio de iones ya que la única planta en la Unión Europea que operaba por este proceso se ha cerrado [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4.4.1 FOSFATO DICÁLCICO – PROCESO DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

En algunos casos, la purificación tiene lugar en una planta especializada. Mediante la extracción con solventes se produce un ácido fosfórico de alta calidad. Opcionalmente, se pueden aplicar técnicas adicionales (para eliminar el arsénico, el sulfato o el fluoruro).

Sin embargo, debido a la falta de información suficiente y de datos detallados, no se ha incluido en este documento una técnica relacionada con los procedimientos disponibles para la purificación de ácido fosfórico “verde” de tipo no fertilizante que corresponde a un tipo dentro de la familia de los fosfatos para piensos, alimentación y detergentes. Para más información sobre esta técnica, consultese el documento “Información adicional presentada durante el intercambio de información sobre la industria de los productos LVIC-S”, accesible en la página web de EIPPCB. En este documento se describe la producción mediante un proceso químico y un proceso físico (extracción por solventes).

6.4.4.1.1 *Recuperación de los derrames provenientes del acondicionamiento del ácido, de la reacción y de la reutilización del agua*

Descripción

Todas las operaciones de acondicionamiento del ácido fosfórico tienen lugar en un área cerrada, donde se pueden recuperar todos los derrames. El agua recuperada de los drenajes se utiliza para diluir el ácido. Los gases, el vapor de agua y el polvo que provienen del reactor se pueden lavar en un lavador utilizando el agua de diluir el ácido, o se pueden enviar al secador. En varias plantas de producción que utilizan este proceso, no hay aguas residuales o muy poca cantidad de las mismas. Cuando el lavador no se utiliza como equipo de eliminación de

polvo, no se necesita añadir agua al sistema y, por lo tanto, no se generan aguas residuales. Si se utiliza un lavador, el agua se puede mantener en un circuito cerrado. De esta forma, el sistema permite que el agua sea reutilizada.

Aquí también se debe hacer referencia al BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de aguas y Gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

La recuperación de los derrames de ácido, el lavado de los gases y vapores, la eliminación de polvo de los gases residuales y la reutilización de agua reducen el impacto por la producción de DCP en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Véase la Sección 6.4.3.1.

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos por la ruta del ácido fosfórico.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la reutilización del agua.

Ejemplo de plantas

Esta técnica se utiliza en varias plantas, incluyendo una planta de fosfato para piensos y para detergente en Huelva, España.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.1.2 *Eliminación del polvo del aire de las operaciones de secado*

Descripción

Si el producto se debe secar, se pueden utilizar secadores de lecho fluidizado, rotatorios o flash. Todos requieren grandes cantidades de aire seco. Este aire necesita estar libre de polvo antes de ser liberado a la atmósfera. Como fuente de energía se emplea el gas natural o el petróleo. Los secadores, cintas transportadoras, tamizadores, molinos y varios puntos en el proceso de producción están conectados a un sistema de eliminación de polvo.

Los equipos de eliminación de polvo tales como ciclones, lavadores y filtros se utilizan con este fin. El polvo recogido se recupera y se reutiliza en el proceso de producción.

Véase también el BREF sobre la Industria Química Inorgánica de Gran Volumen de producción - amoníaco, ácidos y fertilizantes (LVIC-AAF), y el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

La eliminación de polvo del aire que proviene de los sistemas de secado y del equipo para la manipulación del producto.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados.

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos por la ruta del ácido fosfórico.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la recuperación del polvo de DCP.

Ejemplo de plantas

Esta técnica se utiliza en varias plantas, incluyendo una planta de fosfato para piensos y para detergente en Huelva, España.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2 FOSFATO DICÁLCICO – PROCESO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

Para la producción de DCP por la ruta del ácido clorhídrico empleando roca de fosfato se identifican las cinco técnicas que se describen a continuación [65, CEFIC-IFP, 2004].

Cabe destacar que las técnicas utilizadas en la producción de DCP en las que se utilizan huesos de animales son similares a las que se describen a continuación.

La principal diferencia radica en la materia prima secundaria (huesos de animales y sin roca de fosfato).

Para más información sobre las técnicas de fabricación de gelatina, consultese el BREF sobre mataderos y la industria de subproductos de animales (SA).

6.4.4.2.1 *Producción integrada de fosfato dicálcico y sulfato potásico*

Descripción

La producción de fosfato dicálcico mediante el proceso del ácido clorhídrico está, en la mayoría de los casos, asociada a la producción de sulfato potásico para fertilizantes. El ácido sulfúrico reacciona con cloruro potásico en un horno con la formación de sulfato potásico y ácido clorhídrico, este último se utiliza para la producción de DCP. La producción integrada de DCP y K_2SO_4 permite minimizar el consumo de materias primas y de energía y es una técnica típica en la producción de DCP mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Ventajas medioambientales logradas

El ácido clorhídrico se utiliza para la producción de fosfato dicálcico cristalino y de esta forma deja de ser un flujo residual.

Efectos cruzados

No se han constatado efectos cruzados. No obstante, cuando se analiza esta técnica con más detalle, también se deben tener en cuenta los factores que se indican en el Anexo IV de la Directiva IPPC.

Datos operativos

No se han aportado datos. Consultese el consumo y los niveles de emisión incluidos en la Sección 6.4.3.2.

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Impulsores de la implementación

La utilización del subproducto de HCl con el fin de proteger el medio ambiente y disminuir el coste de producción de DCP.

Ejemplo de plantas

No se han aportado datos, sin embargo, esta técnica se utiliza en algunas plantas.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004].

6.4.4.2.2 Reducción de las emisiones a la atmósfera – polvo, olor y ruido

Descripción

El polvo y el olor son las únicas descargas importantes a la atmósfera cuando se producen fosfatos para piensos mediante el proceso de producción con ácido clorhídrico. En este proceso, no hay emisiones de fluoruros gaseosos a la atmósfera. Las emisiones de polvo se generan principalmente durante la descarga, la manipulación (transporte) y el almacenamiento de las materias primas y de los productos finales. El polvo también se genera en varios puntos del proceso de producción de fosfatos para piensos. La roca de fosfato, que es la materia prima sólida utilizada para la producción de fosfatos inorgánicos, puede ser un material polvoriento. La roca de fosfato se suministra normalmente por barco, se descarga con grúas y se traslada hasta su almacenamiento. Con el fin de limitar las emisiones de polvo durante los transbordos de roca de fosfato, se utilizan barcos especialmente diseñados para la descarga con equipos integrados de eliminación de polvo.

La carga libre de polvo de los fosfatos inorgánicos para piensos desde los camiones, trenes y barcos y hasta ellos, queda garantizada por el uso de sistemas de carga con eliminación integrada o centralizada de polvo. Las emisiones de polvo en origen se mantienen lo más bajas posible mediante el almacenamiento, de las materias primas y los productos finales, en silos especiales o en pabellones cerrados. Los cargadores y las paletas rascadoras de dique manipulan el material durante el almacenamiento. El polvo generado en varios puntos del proceso de producción (por ejemplo durante la manipulación de productos con polvo y durante el proceso de secado), sigue siendo limitado gracias a la instalación de filtros de polvo en varios puntos del proceso. El polvo recogido en estos filtros se recupera y se reutiliza en el proceso de producción. Los gases de salida que provienen de los reactores de digestión de la roca de fosfato se tratan en lavadores por vía húmeda para prevenir emisiones olorosas.

Los líquidos del lavado se reciclan al proceso de producción. Los molinos son el único equipo importante que provoca ruido. Para reducir el ruido, los equipos de molido se instalan dentro de los edificios y se equipan con tabiques insonorizados.

Aquí también se debe hacer referencia particularmente al BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de polvo, olor y ruido al medio ambiente.

Efectos cruzados

No existen efectos secundarios o desventajas derivados de la implantación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos, no obstante, aquí se hace referencia al consumo y a los niveles de emisión incluidos en la Sección 6.4.3.2.

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente (reducción de las emisiones de polvo, olores y ruido) y la recuperación del polvo de DCP.

Ejemplo de plantas

No se han aportado datos, sin embargo, esta técnica se utiliza en algunas plantas.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2.3 *Tratamiento de los efluentes líquidos*

Descripción

Durante la producción de DCP mediante la ruta del ácido clorhídrico, el cloruro cálcico y algunas impurezas que provienen de la roca de fosfato se liberan a las aguas residuales. Se observa que la recuperación de cloruro cálcico sólido disuelto en las aguas residuales no es factible por razones técnicas, económicas y medioambientales. La destilación produce emisiones de CO₂ y requiere una gran cantidad de energía principalmente en forma de vapor para concentrar la solución diluida a cloruro cálcico sólido. Además, el mercado de cloruro cálcico está limitado y se tendría que verter la sal concentrada. Por estas razones, no existen unidades de recuperación de cloruro cálcico en las plantas de producción de fosfato para piensos (véase también la Sección 7.11).

Aquí también se debe hacer referencia particularmente al BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Ventajas medioambientales logradas

Las aguas residuales se purifican (mediante la separación de las impurezas que provienen de la roca de fosfato en espesadores y, a continuación, se lavan y se filtran las impurezas con filtros prensa) antes de ser descargadas al curso de agua natural.

Efectos cruzados

Como hay un mercado muy limitado para el cloruro cálcico, la mayor parte de CaCl₂ disuelto en las aguas residuales se vierte al curso de agua natural.

Datos operativos

No se han aportado datos, sin embargo, se debe hacer referencia aquí al consumo y a los niveles de emisión incluidos en la Sección 6.4.3.2.

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Impulsores de la implementación

Se requiere una gran cantidad de energía para concentrar la solución diluida en cloruro cálcico sólido.

Ejemplo de plantas

No se han aportado datos, sin embargo, esta técnica se utiliza en algunas plantas.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

6.4.4.2.4 Separación del residuo insoluble de la roca de fosfato**Descripción**

Para producir fosfatos para piensos de alta calidad, mediante la ruta del ácido clorhídrico con un contenido mínimo de sustancias no deseadas, las impurezas insolubles que provienen de la roca de fosfato se separan en forma de sustancias residuales sólidas que se componen principalmente de fluoruro cálcico. Con el fin de reducir la cantidad de efluentes sólidos, un proceso de digestión a contracorriente optimiza la extracción de fósforo de la roca de fosfato.

Radioactividad del residuo insoluble de la roca de fosfato: todos los materiales naturales contienen núclidos radioactivos que se producen de forma natural. La radioactividad de la roca de fosfato se debe principalmente a la desintegración radioactiva de U-238. Cuando se producen fosfatos para piensos mediante el proceso de ácido clorhídrico el principal núclido radioactivo, el radio, permanece, en gran medida, en el residuo insoluble de la roca de fosfato.

Valorización del residuo insoluble de la roca de fosfato: se observa que es imposible la valorización de las sustancias residuales sólidas como materia prima

secundaria en la industria del flúor debido a la presencia de impurezas como el silicio, radio y fósforo. Del mismo modo, en la industria del cemento tampoco se puede utilizar el efluente sólido debido a la presencia de fósforo y radio. Con el fin de reducir el volumen de residuo sólido a un mínimo, se obtiene una forma deshidratada mediante filtros prensa.

Además, de esta forma las sustancias residuales deshidratadas también son físicamente más estables. Debido a que el residuo es inflamable, se ha constatado que el vertido debe ser realizado de forma segura y racional desde el punto de vista medioambiental y de acuerdo con las nuevas previsiones de la Directiva Europea sobre el vertido de residuos. Se debe prestar especial atención para prevenir la contaminación por polvo, por el suelo y por las aguas subterráneas alrededor del vertedero, así como seguir y controlar la radioactividad en el residuo insoluble de la roca de fosfato.

Ventajas medioambientales logradas

La separación del residuo (que se compone, en gran medida, de fluoruro cálcico) de la roca de fosfato supone un beneficio medioambiental, ya que el contenido de flúor en la roca de fosfato se reduce a una forma insoluble antes de que el residuo se deposite en vertederos.

Efectos cruzados

El principal componente en el residuo (es decir, CaF_2) y otras impurezas químicas inorgánicas, tales como silicio, radio y fósforo se depositan en vertederos.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados (véase la Sección 6.4.3.2).

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Impulsores de la implementación

La máxima calidad de los fosfatos para piensos producidos.

Ejemplo de plantas

No se han aportado datos, sin embargo, esta técnica se utiliza en algunas plantas.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2.5 Efluentes sólidos – lodos provenientes de la limpieza de las aguas residuales

Descripción

Cuando se producen fosfatos para piensos de alta calidad, mediante la ruta del ácido clorhídrico con un contenido mínimo de elementos no deseados, una serie de metales pesados que provienen de la roca de fosfato se transmiten a través de las etapas de digestión, cristalización y decantación del proceso y finalmente se liberan en las aguas residuales. Los flujos de aguas residuales se purifican en diferentes etapas antes de ser vertidos y, en particular, no contienen fósforo debido a que la precipitación del fosfato dicálcico se lleva a cabo de tal forma que se maximiza la eficacia de la precipitación.

Los lodos que contienen elementos pesados de forma concentrada sin lixiviación pueden ser fácilmente deshidratados mediante filtros prensa. Habida cuenta de que los lodos no pueden ser reciclados y que no son inflamables, se pueden verter de forma segura y racional desde el punto de vista medioambiental en consonancia con las nuevas disposiciones de la Directiva Europea relativa al vertido de residuos.

Ventajas medioambientales logradas

Las aguas residuales que provienen de la producción de fosfatos para piensos mediante el proceso del ácido clorhídrico se purifican en diferentes etapas del proceso seguidas de un proceso físico-químico antes de ser descargadas a un curso de agua natural. Esto permite reducir el lodo obtenido que puede ser fácilmente deshidratado.

Efectos cruzados

El lodo que contiene elementos pesados en una forma concentrada sin lixiviación se deshidrata y se lleva a vertederos.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados (véase la Sección 6.4.3.2)

Aplicabilidad

Aplicable a las plantas que producen fosfatos para piensos mediante la ruta del ácido clorhídrico.

Impulsores de la implementación

La protección del medio acuático. La máxima calidad de los fosfatos para piensos producidos.

Ejemplo de plantas

No se han aportado datos, sin embargo, esta técnica se utilizan en algunas plantas.

Documentación de referencia

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.5 Mejores técnicas disponibles para la producción de fosfatos inorgánicos

Para entender este capítulo y sus contenidos emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en particular, la quinta Sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos de niveles, de emisión y/o de consumo asociados que se presentan en este capítulo se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones medioambientales clave del sector, incluyendo:
 - Como se describió en la Sección 6.1, todos los fosfatos inorgánicos provienen indirectamente de la roca de fosfato y, dependiendo del tipo de roca y del pretratamiento (purificación) del ácido fosfórico intermedio utilizado en las operaciones finales así como de la calidad de los productos finales, el impacto en el medio ambiente varía y los efectos cruzados también pueden alterarse en gran medida. No existe la posibilidad de efectuar comparaciones minuciosas ya que la información detallada disponible sobre las técnicas aplicadas para la purificación de ácido fosfórico húmedo tipo no fertilizante son muy limitadas (esta etapa del proceso se encuentra fuera del ámbito de aplicación del presente documento – véase la Figura 6.1).
 - Para el fosfato STPP para detergente, basado en el pretratamiento químico de ácido fosfórico “verde”, se pueden identificar dos problemas medioambientales principales relacionados con el proceso. En el proceso de etapa húmeda las tortas de yeso y de otras impurezas provenientes de la materia prima utilizada y en la etapa seca del proceso las emisiones de flúor y gotas de P_2O_5 y polvo de STPP. Otras emisiones gaseosas están relacionadas principalmente con el combustible utilizado en el proceso.
 - Para el fosfato STPP de tipo alimenticio basado principalmente en el ácido fosfórico húmedo purificado tipo no fertilizante (o el ácido fosfórico puro tipo térmico), el principal impacto medioambiental se localiza en la etapa inicial de la etapa húmeda de la purificación del ácido. En la etapa seca del proceso de STPP, las principales consecuencias son, de nuevo, las emisiones de flúor, las gotas de P_2O_5 y el polvo. Otras emisiones gaseosas están relacionadas principalmente con el combustible utilizado en el proceso.
 - Para los fosfatos para piensos y su principal representante, el DCP, el impacto varía dependiendo del proceso aplicado. En la ruta del ácido fos-

fórico, basado en el ácido fosfórico húmedo purificado tipo no fertilizante, el principal impacto medioambiental se localiza en la etapa inicial de la etapa húmeda de la purificación del ácido. En la etapa seca del proceso de DCP, los problemas principales son las emisiones de polvo a la atmósfera y el vertido de fósforo al agua. En la ruta del ácido clorhídrico (basado en HCl diluido y roca de fosfato), las principales consecuencias medioambientales están asociadas a las emisiones de polvo y de HCl a la atmósfera, el vertido de fósforo al agua y los residuos sólidos (provenientes de la roca de fosfato) a la tierra.

- Revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en el resto del mundo.
- Revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; tales como costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la aplicación de las técnicas.
- Selección de las “mejores técnicas disponibles (MTD)” y del consumo y/o de los niveles de emisión asociados en este sector en sentido general, todo ello de acuerdo con el apartado 11 del artículo 2 y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del grupo técnico de trabajo pertinente ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

Sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, el consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD, que se consideran como apropiados para el sector en su conjunto; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones de esta industria.

Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y beneficios inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, no son en ningún caso valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

El consumo y los niveles de emisión asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto “niveles asociados con las MTD” descrito anteriormente y el término “nivel posible” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “posible” empleando una técnica o combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un período de tiempo determinado, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Siempre que estén disponibles, los datos relativos a los costes se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá, sobre todo, de la situación específica en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar a fondo dichos factores específicos del emplazamiento en este documento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

Lo que se pretende, con las MTD generales de este capítulo, es que sirvan de punto de referencia a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar una propuesta para una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de autorización basadas en las MTD o en el establecimiento de reglas generales según el apartado 8 del artículo 9. Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales, su objetivo es el de aportar información para orientar a la industria, a los Estados miembros y al público en general en referencia al consumo y a los niveles de emisión posibles mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite, adecuados para cualquier caso específico, deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las siguientes MTD corresponden a las plantas de fosfatos inorgánicos en la Europa de los 25:

6.5.1 Producto de STPP para detergente basado en el ácido fosfórico “verde”

1. Minimizar la utilización de materias primas y energía y de la descarga de residuos sólidos en el emplazamiento de producción de STPP. Esto se logra mediante la suscripción (o mantenimiento) de acuerdos a largo plazo con los proveedores de ácido fosfórico “verde” de tipo comercial sobre la calidad del ácido suministrado y mediante el control, de forma periódica, tanto de la concentración del ácido como del contenido de impurezas en el ácido. (véanse las Secciones 6.1, 6.2.2., 6.2.3 y 6.2.4.1).

Del mismo modo, la calidad de la roca de fosfato es importante cuando se utiliza directamente como fuente de fosfato.

2. Mantener el consumo de las materias primas más importantes en el intervalo máximo de 580 – 605 kg de P₂O₅ equivalente y de 570 – 600 kg de NaOH equivalente por tonelada de producto de STPP seco, optimizando las operaciones del proceso de pretratamiento, neutralización y purificación del ácido fosfórico “verde” de tipo comercial (véanse las Secciones 6.2.3 y 6.2.4.1).
3. Dependiendo de la calidad del ácido “verde” utilizado y de los requisitos de calidad del producto final de STPP para detergente, reducir las emisiones totales de residuos sólidos (p. ej. asegurándose de que el yeso producido tiene una calidad y una forma que le permite ser valorado de forma efectiva), a un nivel de 100 – 230 kg de residuo sólido por tonelada de producto de STPP, incluyendo el yeso no valorado y otras impurezas (véanse las Secciones 6.2.3 y 6.2.4.1).
4. Reducir las emisiones totales de flúor, fosfato y polvo a la atmósfera respectivamente por debajo de 0,5 kg de F/t de STPP seco, 0,5 kg de P₂O₅ equivalente/t de STPP seco (flujos de aire húmedo) y 0,9 kg de polvo/t de STPP seco (flujos de aire seco) combinado de forma adecuada las técnicas de prevención y reducción (consúltense las Secciones 6.2.2, 6.2.3 y 6.2.4.2 hasta la 6.2.4.4). Los niveles medioambientales alcanzados (NMA) para polvo son <20 mg/Nm³ (flujo de aire seco) y para flúor <3 mg F/Nm³ (flujo de aire seco).
5. Dependiendo de la concentración del ácido “verde” suministrado, minimizar el uso total de la energía térmica en el intervalo de 5 – 12 GJ por tonelada de producto de STPP seco mediante control de la concentración

de ácido suministrado, optimizando el proceso y el control avanzado de su funcionamiento (véanse las Secciones 6.2.3 y 6.2.4.2 hasta la 6.2.4.3).

6.5.2 Producto de STPP de tipo alimenticio y para detergente basado en el ácido fosfórico húmedo purificado

1. Reducir el impacto en el medio ambiente (en particular, eliminando residuos sólidos que provienen del proceso y reduciendo el consumo de energía), ya sea mediante la selección, según corresponda, de ácido fosfórico húmedo purificado tipo no fertilizante, o bien de ácido fosfórico puro tipo térmico para producir fosfatos de tipo alimenticio (véanse las Secciones 6.1 y 6.3.4.1).
2. Mantener el consumo de materias primas principales en el intervalo máximo de 581 – 588 kg de P₂O₅ equivalente y 545 – 550 kg de NaOH equivalente por tonelada de producto de STPP seco de tipo alimenticio, optimizando y controlando los parámetros del proceso (véanse las Secciones 6.2.2.3, 6.2.3.6 y 6.2.4.1).
3. La reducción de las emisiones totales de flúor, fosfato y polvo a la atmósfera por debajo de 0,3 kg F/t de STPP seco, 0,5 kg de P₂O₅ equivalente/t de STPP seco (flujo de aire húmedo) y 0,9 kg polvo/t de STPP seco (flujo de aire seco) respectivamente, combinando de forma adecuada técnicas de prevención y reducción (consúltense las Secciones 6.2.2, 6.2.3 y 6.2.4.2 hasta la 6.2.4.4). Los niveles medioambientales alcanzados (NMA) para polvo son <20 mg/Nm³ (flujo de aire seco) y para flúor <3 mg F/Nm³ (flujo de aire seco).
4. Dependiendo de la concentración del ácido fosfórico húmedo purificado tipo no fertilizante, minimizar el consumo total de energía térmica en el intervalo de 4,8 – 8,3 GJ por tonelada de producto de STPP seco de tipo alimenticio mediante el control de la concentración del ácido suministrado y la optimización de forma periódica del proceso (véanse las Secciones 6.2.3, 6.2.4.2, 6.2.4.3 y 6.3.4.1).

6.5.3 Fosfatos para piensos – producto DCP para piensos

6.5.3.1 FOSFATOS PARA PIENSOS FABRICADOS POR LA RUTA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

1. Reducir el impacto en el medio ambiente (en particular, minimizando las cantidades de residuos sólidos provenientes del proceso y reduciendo el consumo de energía), mediante la selección de ácido fosfórico húmedo

purificado tipo no fertilizante de la calidad más adecuada para la producción de fosfatos para piensos (véase la Sección 6.1).

2. Mantener el consumo de las materias primas más importantes: ácido fosfórico purificado para piensos y CaO (y/o CaCO₃) en el intervalo máximo de 0,4 – 0,5 toneladas de P₂O₅ equivalente y 0,2 – 0,3 toneladas de Ca equivalente por tonelada de producto de DCP al 18%, optimizando y controlando los parámetros del proceso (véase la Sección 6.4.3.1).
3. Reducir el contenido de fosfatos en las aguas residuales hasta 0 – 5 g de P por m³ de agua residual mediante la recuperación de los derrames que provienen del acondicionamiento del ácido y de la reacción, así como la reutilización del agua (véanse las Secciones 6.4.3.1 y 6.4.4.1).
4. Reducir totalmente las emisiones de polvo a la atmósfera a <20 mg/Nm³ (flujos de aire seco) en el gas de escape combinado de forma adecuada las medidas preventivas y técnicas de eliminación de polvo (véanse las Secciones 6.4.3.1 y 6.4.4.1.2).
5. Dependiendo de la concentración de ácido fosfórico húmedo purificado grado no fertilizante, minimizar el consumo total de la energía en el intervalo de 40 – 350 kwh por tonelada de producto seco de DCP al 18% para piensos mediante el control de la concentración del ácido suministrado y la optimización de forma periódica del proceso (véanse las Secciones 6.4.2.1.1 y 6.4.3.1).

6.5.3.2 FOSFATOS PARA PIENSOS SINTETIZADOS POR LA RUTA DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

1. Reducir el impacto en el medio ambiente (en particular, utilizando flujos de agua residual del ácido clorhídrico), mediante la integración de la producción de fosfato dicálcico para piensos con la producción de sulfato potásico, permitiendo la minimización del consumo de materias primas y energía (véase la Sección 6.4.4.2.1).
2. Mantener el consumo de las materias primas más importantes: roca de fosfato, ácido clorhídrico y CaO, CaCO₃, y/o Ca(OH)₂ en el intervalo máximo de 1,30 – 1,50 toneladas de roca de fosfato, 0,6 – 0,8 toneladas de HCl al 100%, y 0,125 – 0,290 toneladas de Ca por tonelada de producto DCP al 18 %, optimizando y controlando los parámetros del proceso (véase la Sección 6.4.3.2).

3. Reducir el contenido de fosfatos en las aguas residuales a 1 – 8 g P por m³ de agua residual mediante la purificación de las aguas en el proceso, la reutilización del agua y mediante el tratamiento del efluente líquido (véanse las Secciones 6.4.3.2, 6.4.4.2.3 y 6.4.4.2.5).
4. Reducir totalmente las emisiones de polvo a la atmósfera provenientes del proceso de secado hacia el nivel inferior del intervalo de operación de 10 – 50 mg de polvo por Nm³ de gas de salida (flujos de aire seco), y a partir de otras etapas cerca del nivel inferior del intervalo de operación de 10 - 20 mg/Nm³ (flujos de aire seco), combinado de forma adecuada las medidas preventivas y técnicas de eliminación de polvo (véanse las Secciones 6.4.3.2 y 6.4.4.2.2).
5. Reducir las emisiones de cloruro de hidrógeno a la atmósfera hacia el nivel inferior del intervalo de operación de 10 – 30 mg de HCl por Nm³ del gas de salida. Esto se logra utilizando una combinación adecuada de medidas preventivas y lavadores de gas por vía húmeda, que también permiten la reducción de las emisiones olorosas (véanse las Secciones 6.4.3.2 y 6.4.4.2.2).
6. Minimizar la descarga de residuo sólido proveniente del proceso hasta un valor de 100 – 240 kg por tonelada de DCP al 18%, mediante el control, de forma regular, de la pureza de la roca de fosfato utilizada en el proceso (véanse las Secciones 6.4.3.2 y 6.4.4.2.4).
7. Minimizar el consumo total de energía en el intervalo de 550 – 1150 kWh por tonelada de DCP seco al 18% para piensos mediante control de los parámetros de operación y optimización del proceso (véanse las Secciones 6.4.2.2.1, 6.4.3.2. y 6.4.4.2.1).

7. Productos representativos de la industria de los LVIC-S

7.1 Fluoruro de aluminio

7.1.1 Información general

Además de la criolita, el fluoruro de aluminio (AlF_3) se utiliza fundamentalmente como fundente para la electrolisis del aluminio, aunque también se emplea en la industria del vidrio y en la industria del esmalte para producir esmaltes blancos. De acuerdo con las estadísticas de IFPA [85, EIPPCB, 2004-2005], la Tabla 7.1 muestra una estimación de la capacidad del fluoruro de aluminio en kt/año en 2003:

Mundial	Norteamérica	Sudamérica	Europa occidental	Europa del Este	Asia	Japón	África
630	169	15	112	105	189	?	40

**Tabla 7.1: Capacidad del fluoruro de aluminio en 2003 por regiones
[85, EIPPCB, 2004-2005]**

Dentro de la UE/EEE, el AlF_3 se produce en Italia, Noruega, España y Suecia. La producción total en la UE/EEE ascendió a 106.765 toneladas en el año 2000 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

El fluoruro de aluminio se emplea básicamente en la producción de aluminio para ajustar las propiedades físicas (p. ej. el punto de fusión) del contenido de las celdas de electrolisis de aluminio [6, CEFIC, 2002], véase también el BREF sobre las Industria de metales no ferrosos.

Dado que las emisiones de flúor a la atmósfera provenientes de las celdas de aluminio han disminuido considerablemente en los últimos 30 años, también se ha reducido visiblemente el consumo de fluoruro de aluminio (el consumo específico de criolita $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{ NaF}$ ha disminuido por las mismas razones).

En la actualidad, para la producción de AlF_3 se emplean fundamentalmente los dos procedimientos industriales siguientes: el proceso de fluorita en seco y el proceso del ácido fluosilícico (FSA) en húmedo:

La reacción del fluoruro de hidrógeno gaseoso sobre la alúmina se realiza de acuerdo con la siguiente reacción:



De la reacción en fase líquida del subproducto de las soluciones de ácido hexafluosilícico (véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (LVIC-AAF)) con hidróxido de aluminio se realiza de acuerdo con la siguiente reacción [6, CEFIC, 2002]:



El proceso de fluorita en seco genera un producto de AlF_3 de elevada densidad (1,4 – 1,6 kg/l), mientras que el proceso en húmedo genera un producto de baja densidad (0,7 – 0,8 kg/l). El AlF_3 de elevada densidad es el producto preferido por las fundiciones de aluminio que utilizan dispositivos de alimentación puntual.

Si se toma como base los datos que se tienen de Suecia [85, EIPPCB, 2004-2005], en la fundición de aluminio la densidad preferida es aquella equivalente a la densidad del Al_2O_3 . Tanto la densidad baja como la densidad elevada del AlF_3 se pueden utilizar en todos los tipos de sistemas de alimentación. El producto de AlF_3 con densidad baja posee un contenido mayor de AlF_3 que el producto de densidad elevada ya que este posee un contenido mayor de impurezas.

La producción de AlF_3 de elevada densidad (proceso de fluorita en seco) genera 2,4 toneladas de residuos de anhidrita por una tonelada de AlF_3 .

Por el contrario, el proceso del ácido fluosilícico en húmedo (producción de AlF_3 con densidad baja) genera 0,67 toneladas de subproducto de SiO_2 y 0,26 toneladas de CaF_2 por cada tonelada de AlF_3 [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.1.2 Procesos industriales aplicados

7.1.2.1 PROCESO DE FLUORITA EN SECO

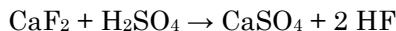
Aunque el proceso del ácido fluosilícico en húmedo está adquiriendo cada vez más importancia, el proceso de fluorita en seco es el proceso predominante en todo el mundo y representa aproximadamente el 65% de la producción total de AlF_3 . Las principales materias primas en el proceso de fluorita en seco son la fluorita (CaF_2), el hidróxido de aluminio (Al(OH)_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). La fluorita procede originariamente de minas.

Los dos pasos principales del proceso son:

- (1) la generación de HF gaseoso de la fluorita y el ácido sulfúrico
- (2) la producción de AlF₃ del HF gaseoso y de Al(OH)₃ (transformado en Al₂O₃).

7.1.2.1.1 *Generación de HF gaseoso*

La fluorita seca y el ácido sulfúrico (consúltese también el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (LVIC-AAF)) se pueden precalentar a 120 – 150 °C y se alimentan en un horno rotatorio, normalmente a través de un pre-reactor. En un pre-reactor el tiempo de residencia es habitualmente de unos pocos minutos y el coeficiente de conversión es, por lo general, de 30 – 50%. La conversión se completa en un horno rotatorio calentado directa o indirectamente donde la temperatura de los reactivos aumenta a 200 – 300 °C en el extremo de salida del horno. El tiempo de residencia en el horno rotatorio es generalmente de 4 – 6 horas. La reacción completa se puede describir con la siguiente ecuación:



La reacción es endotérmica de tal modo que requiere una entrada continua de calor para llevarlo a cabo. Normalmente se utiliza aceite o gas para secar la fluorita, precalentar los reactivos y calentar el horno rotatorio.

Algunos de los productores introducen el gas de HF directamente en el reactor de AlF₃ mientras que otros productores lo hacen a través de HF líquido que posteriormente se evapora. Este último proceso se conoce frecuentemente como proceso de HF en húmedo y supone cerca del 18% de la producción mundial de AlF₃.

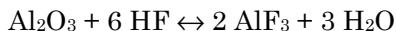
La anhidrita sintética se elimina del extremo de salida del horno rotatorio como residuo y se transporta bien a un vertedero o se vierte al mar en forma de lodo. No obstante, también es posible volver a procesar el residuo de anhidrita para obtener un producto comercializable. La anhidrita se enfriá y las trazas de ácido sulfúrico se neutralizan con cal antes de triturar el producto hasta alcanzar la finura necesaria.

La anhidrita sintética presenta una serie de ventajas frente a la anhidrita natural, fundamentalmente por la fina estructura de cristal y la composición química invariable. La anhidrita sintética de las plantas de AlF₃ se emplea principalmente en la construcción de suelos autonivelantes, como aditivo en la producción de cemento y en la industria de fertilizantes.

El gas efluente del horno rotatorio contiene 40 – 100% de HF y pasa a través de lavadores para eliminar el polvo, el azufre elemental y otras impurezas antes de usarlo para sintetizar el AlF_3 .

7.1.2.1.2 Reacción de AlF_3

El Al(OH)_3 se transforma en Al_2O_3 calentándolo a aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$ y el Al_2O_3 se alimenta al reactor de lecho fluidizado donde se produce la reacción con HF gaseoso de acuerdo con la siguiente ecuación global:



Esta reacción tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado único o múltiple. La reacción es exotérmica y se requiere calor exterior únicamente en el arranque para calentar la temperatura del reactor.

Dependiendo del sistema de recuperación de HF, se logra un rendimiento del 94 – 98% basado en el HF que se introduce en el reactor de fluoruro de aluminio.

El diagrama de flujo de la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de fluorita en seco se indica en la Figura 7.1.

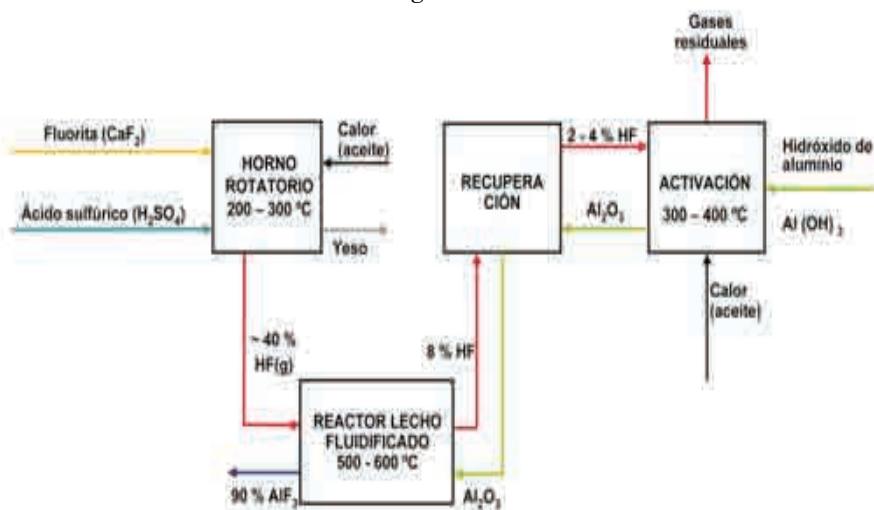


Figura 7.1: Diagrama de flujo de la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de fluorita en seco [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003]

7.1.2.1.3 *Técnicas de reducción*

Los gases efluentes de la producción de AlF_3 se limpian pasando el gas a través de ciclones (pretratamiento para polvo) y a través de uno o varios lavadores húmedos para eliminar el HF, los compuestos de azufre y el polvo antes de ser emitidos a la atmósfera. Las emisiones de HF se reducen un >99% en este tipo de sistema de tratamiento.

Los filtros de tela se emplean para reducir las emisiones de polvo originadas por el secado de la fluorita y por el almacenamiento en silos de materias primas (fluorita, cal) y productos (AlF_3 , anhidrita).

Tal y como se describe más arriba, los residuos de anhidrita se pueden recuperar y volver a procesar para obtener un producto comercializable. Se puede emplear el vertido de residuos de los restos de yeso, siempre y cuando el vertedero funcione de conformidad con las disposiciones de la Directiva UE sobre el vertido de residuos.

La eliminación de residuos de anhidrita al agua de mar únicamente se tendrá en cuenta en el caso de que la evaluación específica de la instalación demuestre que es aceptable, desde el punto de vista medioambiental, y que no incumple los requisitos de la Directiva marco comunitaria relativa al agua [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

7.1.2.2 PROCESO DEL ÁCIDO FLUOSILÍCICO EN HÚMEDO

Este procedimiento representa cerca del 17% de la producción mundial de AlF_3 , pero la importancia de este proceso va en aumento [85, EIPPCB, 2004-2005]. Las principales materias primas utilizadas son el ácido fluosilícico (H_2SiF_6), que es una fuente de flúor, y el hidróxido de aluminio (Al(OH)_3).

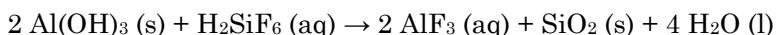
El ácido fluosilícico (FSA) es básicamente un subproducto de la conversión del apatito (o roca de fosfato) a ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados (véase el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (LVIC-AAF)) y es el de mayor disponibilidad en ciertas partes del mundo.

En 1998 la producción mundial de ácido fluosilícico ascendía a cerca de 1.650.000 toneladas pero hoy en día únicamente se reutiliza una mínima parte de la misma. El ácido fluosilícico representa un potencial problema de contaminación en las industrias de ácido fosfórico/ fertilizante fosfatado y, por consiguiente, el uso para la producción de AlF_3 resulta ventajoso [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

El proceso de ácido fluosilícico se divide en cuatro fases principales, en concreto, reacción, cristalización, secado y calcinación [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.1.2.2.1 *Fase de reacción*

En la fase de reacción, el ácido fluosilícico se calienta y se mezcla con hidróxido de aluminio en un reactor. La reacción es exotérmica lo que provoca un ascenso de la temperatura de la mezcla reactiva a aproximadamente 100 °C. Durante la reacción se obtiene un precipitado de sílice amorfa, SiO₂ y una solución acuosa de AlF₃. La reacción general es:



La sílice precipitada se elimina de la solución de fluoruro de aluminio mediante filtración.

7.1.2.2.2 *Cristalización*

Después de separar el SiO₂ amorfo del líquido, la solución de AlF₃ metaestable se transfiere a cristalizadores en donde se produce la cristalización a trihidrato de fluoruro de aluminio sólido, AlF₃.3H₂O. Los cristales de trihidrato de fluoruro de aluminio resultantes se separan de la fase acuosa. Los cristales conservan aproximadamente un 5 – 10% libre de humedad. En la fase acuosa se ajusta el pH con cal dando lugar a un precipitado de fluoruro de calcio (CaF₂) que se elimina del líquido.

7.1.2.2.3 *Secado*

Después de la centrifugación, los cristales de AlF₃.3 H₂O se alimentan a una fase de secado. Cuando el material sólido sale de la fase de secado, tiene una composición casi similar a AlF₃.0,15 H₂O.

7.1.2.2.4 *Calcinación*

La calcinación es necesaria para eliminar las fracciones finales del agua de cristalización. El material se alimenta a un horno de calcinación que funciona a una temperatura elevada. El producto resultante es AlF₃ sin agua.

Todos los gases efluentes pasan por filtros de mangas para eliminar el polvo antes de ser lavados en torres de absorción. De este modo se reduce al mínimo el

contenido de flúor de los gases antes de que los gases efluentes se liberen a la atmósfera. El efluente líquido del procedimiento se compone de agua de lavado, licor madre y agua de limpieza. Estos flujos se recogen y se neutralizan con cal obteniendo fundamentalmente fluoruro de calcio que se envía al depósito o se comercializa.

7.1.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.1.3.1 PROCESO DE LA FLUORITA EN SECO

Los niveles de consumo habituales para el proceso de fluorita en seco se resumen en la Tabla 7.2 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

Materia prima/ Portador de energía	Niveles de consumo específicos habituales (por tonelada de AlF_3 producida)
CaF_2	1,54 t/t
H_2SO_4	1,85 t/t
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,03 t/t
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁽²⁾	0,03 t/t
Combustible, sección HF ⁽³⁾	(4,5 GJ/t)
Combustible, sección AlF_3 ⁽¹⁾	21 GJ por arranque
Electricidad	0,165 MWh/t
Vapor	0,2 t/t

(¹) Utilizado sólo durante el arranque del reactor en frío
 (²) Habitual en la planta noruega. De hecho, el consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depende de numerosos factores
 (³) Habitual en la planta noruega donde la unidad de HF forma parte integral de la planta de AlF_3 . El consumo de combustible depende de los “límites de batería” elegidos para la planta de AlF_3 y, en comparación con el proceso del ácido fluosilícico en húmedo, no se debería tener en cuenta el uso de combustible. Véase también el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (LVIC-AAF).

Tabla 7.2: Consumo de materias primas y portadores de energía

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003],

[85, EIPPCB, 2004-2005]

En la Tabla 7.3 se muestra un ejemplo de emisiones específicas a la atmósfera desde una planta de AlF₃ en Noruega que utiliza el proceso de fluorita en seco.

Componente	Emisiones específicas (por tonelada de AlF ₃ producida)
SO ₂ ⁽¹⁾	0,07 kg/t
NO _x ⁽¹⁾	0,39 kg/t
CO ₂ ⁽¹⁾	0,41 tonelada/t
Fluoruro ⁽³⁾	0,01 kg/t
Polvo ⁽³⁾	0,05 kg/t
Hg ⁽²⁾	0,08 g/t

(1) Habitual en la planta noruega donde la unidad de HF es parte integrante de la planta de AlF₃, y donde se emplea aceite fluido como combustible. Los valores más bajos en emisiones son importantes cuando se emplea gas natural.
 (2) Habitual en la planta noruega de la cual se presentan los datos. De acuerdo con otras fuentes (IFPA, Italia), no existe justificación para ninguna emisión de Hg a la atmósfera.
 (3) Sólo F y emisiones de polvo se consideran habituales para el proceso de AlF₃ de fluorita en seco (IFPA, Italia).

Tabla 7.3: Emisiones a la atmósfera – proceso de producción de AlF₃ de fluorita en seco (2001) [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Por el contrario, en la Tabla 7.4 se presenta un ejemplo de vertidos específicos al agua desde una planta de AlF₃ en Noruega que utiliza el proceso de fluorita en seco.

Componente ⁽²⁾	Vertidos específicos (por tonelada de AlF ₃ producida)
Anhidrita	2,4 t/t ⁽¹⁾
SO ₂	71,7 kg/t
Fluoruro	5,1 kg/t
Hg	0,04 g/t
Pb	0,16 kg/t
Ácido sulfúrico	15,0 kg/t

(1) Parte de la cantidad total se vendió como producto.

(2) Habitual en la planta noruega de la cual se presentan los datos – proceso de eliminación al mar.

Tabla 7.4: Vertidos al mar – proceso de producción de AlF₃ de fluorita en seco (2001) [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Cabe señalar que para la anhidrita, la planta noruega de AlF₃ utiliza fundamentalmente el proceso de eliminación al mar. Se trata de una excepción a una situación normal en la que los vertidos al agua desde la instalación típica de AlF₃ contienen F, sólidos en suspensión y SO₄.

Debido al tratamiento de agua, que normalmente se aplica en el emplazamiento, así como a la distinta capacidad de absorción del medio receptor, no es posible determinar valores exactos – consultese el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Se deberían evaluar los métodos de eliminación alternativos (reutilización o vertido de anhidrita) teniendo en cuenta la información sobre los contaminantes presentes en el lodo [85, EIPPCB, 2004-2005] – consultese también el BREF sobre la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (LVIC-AAF).

7.1.3.2 PROCESO DE ÁCIDO FLUOSILÍCICO EN HÚMEDO

Los niveles de consumo habituales para el proceso de ácido fluosilícico en húmedo se resumen en la Tabla 7.5 a continuación.

Materia prima/ portador de energía	Niveles de consumo específicos habituales (por tonelada de AlF_3 producida)
Ácido fluosilícico (expresado en H_2SiF_6 al 100%)	1,2 t/t ⁽¹⁾
Al(OH)_3	1,03 t/t ⁽²⁾
Ca(OH)_2	0,09 t/t ⁽³⁾
Combustible (LPG + gas natural)	1,37 MWh/t ^{(4) (5)}
Electricidad	0,3365 MWh/t

(1) Basado en los datos polacos [79, BIPROKwas, 1985-1995]
(2) Se constata que el consumo de Al(OH)_3 en el proceso del ácido fluosilícico en húmedo es idéntico al del proceso de fluorita en seco.
(3) Habitual en la planta sueca. De hecho, el consumo de Ca(OH)_2 depende de numerosos factores
(4) Habitual en la planta sueca donde el contenido de flúor (H_2SiF_6) se suministra desde fuera de la planta de AlF_3 . El consumo de combustible depende de los “límites de batería” elegidos para la planta de AlF_3 .
(5) Generador de vapor calentado con gas natural. El consumo de energía para el vapor se incluye en el combustible.

Tabla 7.5: Consumo de materia prima y energía en el proceso del ácido fluosilícico en húmedo

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]

En la Tabla 7.6 más abajo se indican los ejemplos de emisiones específicas a la atmósfera desde una planta de AlF_3 en Suecia que utiliza el proceso del ácido fluosilícico en húmedo.

Componente	Emisiones específicas (por tonelada de AlF ₃ producida)
NO _x ⁽¹⁾	0,21 kg/t
CO ₂ ⁽¹⁾	277 kg/t
Fluoruro ⁽²⁾	0,015 kg/t
Polvo ⁽²⁾	0,004 kg/t

⁽¹⁾ Habitual en la planta sueca basado en el proceso del ácido fluosilícico en húmedo donde el LPG y el gas natural se usan como combustibles.

⁽²⁾ Habitual en la planta sueca de AlF₃ de la cual se presentan los datos.

Tabla 7.6: Emisiones a la atmósfera desde la planta de AlF₃ utilizando el proceso del ácido fluosilícico en húmedo [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]

En la Tabla 7.7 a continuación se indican los vertidos al agua específicos de una planta de AlF₃ en Suecia que utiliza el proceso del ácido fluosilícico en húmedo.

Componente ⁽¹⁾	Vertidos específicos (por tonelada de AlF ₃ producida)
SO ₂	0,0048 kg/t
Fluoruro	0,107 kg/t
Hg	0,62 mg/t
Pb	5,98 mg/t

⁽¹⁾ Habitual en la planta sueca de AlF₃ de la cual se presentan los datos. Cabe señalar que ambos, sílice sintética subproducida (0,67 t SiO₂/t AlF₃) y fluoruro de calcio (0,26 t CaF₂/t AlF₃), se comercializan como subproductos

Tabla 7.7: Emisiones al agua desde la planta de AlF₃ que utiliza el proceso del ácido fluosilícico en húmedo [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.1.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Esta sección describe aquellas técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en las industrias dentro del alcance del presente documento. Se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en los procesos y medidas de final de línea, pero existe un cierto solapamiento entre estos tres factores cuando se trata de hallar los resultados óptimos. También se analizan los procedimientos de prevención, de control, de minimización y de reciclado, así como la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas pueden presentarse individualmente o combinadas para cumplir los objetivos de la Directiva IPPC. En el Anexo IV de la Directiva aparece un número de consideraciones generales que deben considerarse en la determinación de

las MTD, y las técnicas de esa sección se referirán a una o varias de estas consideraciones.

En la medida en que sea posible, se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica y permitir la comparativa de técnicas y una evaluación objetiva según la definición de MTD que aparece en la Directiva.

El contenido de esta sección no es una lista exhaustiva de técnicas y pueden existir otras técnicas que sean igualmente válidas en el marco de las MTD.

Normalmente se utiliza una estructura estándar para resumir cada técnica, tal como se muestra en la Tabla 7.8:

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Ventajas medioambientales logradas	Principales impactos medioambientales que afronta la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisiones alcanzados y eficacia. Ventajas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Efectos cruzados	Efectos colaterales e inconvenientes causados por la implementación de la técnica. Detalles sobre los problemas medioambientales de la técnica en comparación con otras
Datos operativos	Datos de rendimiento sobre emisiones/desechos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo utilizar, mantener y controlar la técnica, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de operatividad de la técnica, calidad de los resultados, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y retroadaptación de la técnica (p. ej. disponibilidad de espacio, datos específicos según el proceso)
Economía	Información sobre costes (inversión y operación) y posibles ahorros (como consumo reducido de materia prima, desechos) en relación con la capacidad de la técnica
Impulsores de la implementación	Motivos para la implementación de la técnica (p. ej. legislación, mejora de la calidad de la producción)
Ejemplos de plantas	Referencias a instalaciones en las que se utiliza la técnica en cuestión
Documentación de referencia	Bibliografía para obtener más información sobre la técnica

Tabla 7.8: Información desglosada para las técnicas descritas en esta sección

También se hará referencia a la Sección 8.9, que proporciona información clave sobre el Sistema de Gestión Medioambiental (EMS) que es una herramienta para las instalaciones IPPC que los titulares pueden utilizar para abordar, de una manera sistemática y objetiva, las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento.

Las técnicas utilizadas habitualmente en la industria química no se incluyen en las secciones 4 correspondientes de este Capítulo 7 (véase el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW)).

7.1.4.1 PRODUCCIÓN DE AlF_3 MEDIANTE EL PROCESO DE FLUORITA EN SECO

La producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de fluorita en seco es un proceso predominante que se emplea en todo el mundo. Las principales aportaciones al proceso son: fluorita, ácido sulfúrico, hidróxido de aluminio y combustible (fueloil o gas natural), mientras que las principales salidas del proceso son: producto de fluoruro de aluminio, anhidrita sintética y gas residual. Se han señalado las siguientes tres técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD con respecto a la producción de fluoruro de aluminio basada en el proceso de fluorita en seco.

7.1.4.1.1 *Uso de materias primas puras y recuperación de anhidrita sintética*

Descripción

Los oligoelementos como el mercurio y el plomo están presentes en cantidades variables en las materias primas. Cuando existe una alternativa, se utilizan materias primas que contienen menos oligoelementos para obtener un producto de AlF_3 de gran calidad y para permitir la recuperación de la anhidrita sintética del proceso. La anhidrita sintética se elimina del proceso en forma de residuo. No obstante, también se puede procesar para obtener un producto comercializable. La anhidrita se enfriá a continuación y las trazas de ácido sulfúrico se neutralizan con cal antes de que el producto se triture hasta alcanzar la finura necesaria. La anhidrita sintética presenta una serie de ventajas importantes frente a la anhidrita natural, fundamentalmente la fina estructura cristalina y la composición química invariable. La anhidrita sintética de las plantas de AlF_3 se emplea principalmente para la construcción de suelos autonivelantes, como aditivo en la producción de cemento y en la industria de fertilizantes.

La anhidrita sintética es el principal residuo del proceso de la fluorita en seco. Por tanto, la conversión de residuos de anhidrita a un producto comercializable

mejorará el rendimiento global del proceso y reducirá la cantidad de residuos que, de otro modo, deberían eliminarse.

Cuando no hay posibilidades de vender la anhidrita sintética se puede considerar la alternativa de verter los residuos de anhidrita, siempre y cuando el proceso de vertido se realice de conformidad con las disposiciones establecidas en la Directiva comunitaria sobre vertidos.

Únicamente se puede tener en cuenta la opción de eliminar los residuos de yeso al agua de mar cuando no hay posibilidades de vender la anhidrita sintética y una evaluación específica del emplazamiento demuestra que esto es aceptable desde el punto de vista medioambiental y no incumple los requisitos de la Directiva marco comunitaria relativa al agua.

Ventajas medioambientales logradas

Al menos tiene lugar la recuperación y la utilización parcial de la anhidrita sintética que, de lo contrario, se vertería al mar en forma de lodo.

Efectos cruzados

La anhidrita sintética de la producción de AlF_3 competirá en el mercado con el yeso blanco derivado de la producción de dióxido de titanio y con la anhidrita natural.

Datos operativos

Se generan 2,4 toneladas de anhidrita sintética por una tonelada de AlF_3 producida (consúltese la Sección 7.1.3.1 más arriba). Cuanto más puras sean las materias primas derivadas de la producción de AlF_3 , mejor será la calidad del subproducto de anhidrita sintética y mejores las perspectivas de venta.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen AlF_3 mediante el proceso de fluorita en seco.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo la cantidad de residuos que se deben eliminar.

Ejemplo de plantas

Esta técnica se aplica parcialmente en la planta noruega de AlF_3 (véase la Tabla 7.4).

Documentación de referencia

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

7.1.4.1.2 Recuperación de energía de los gases de proceso calientes

Descripción

El uso de gases de proceso calientes para secar y precalentar es una técnica que se ha de considerar para reducir el consumo de energía general y específico.

Ventajas medioambientales logradas

Se requiere menos energía para la producción de AlF₃. Esto da como resultado un menor uso de combustible, como el fueloil o el gas natural, y una reducción de las emisiones gaseosas derivadas de la combustión de los combustibles.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. La siguiente información muestra los niveles aproximados de la temperatura de los gases a las salidas de:

- el horno rotatorio, cerca de 200 – 300 °C;
- el activador, cerca de 300 – 400 °C;
- el reactor de lecho fluidizado, cerca de 500 – 600 °C.

Los gradientes de temperatura entre los gases de proceso calientes y las materias primas son lo suficientemente elevados para recuperar la energía derivada de los gases de proceso calientes y utilizarla para secar la fluorita y precalentar los gases reactivos.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen AlF₃ mediante el proceso de fluorita en seco.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Mejora en la eficiencia energética, reducción de los costes de producción de AlF₃.

Ejemplo de plantas

Esta técnica se aplica en la planta noruega de AlF₃.

Documentación de referencia

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

7.1.4.1.3 Reducción de gases efluentes y polvo derivados de la producción de AlF₃

Descripción

Los gases efluentes derivados la producción de AlF₃, mediante el proceso de fluorita en seco, contienen fluoruro y compuestos de azufre y necesitan lavarse antes de ser emitidos a la atmósfera. Es posible que sea necesario utilizar una serie de etapas de lavado para alcanzar concentraciones aceptables en el gas residual.

El aire efluente de los silos de almacenamiento de las materias primas y también de los productos de las diversas operaciones de secado, se pueden tratar en sistemas de filtración seca. En algunos tipos de polvo, se pueden lograr concentraciones de 1 – 5 mg/Nm³ en el gas residual en un filtro de tela con un buen diseño, mantenimiento y funcionamiento.

Las materias primas se tratan y se almacenan de tal forma que se minimizan las emisiones de polvo y las descargas al agua y al suelo. Las técnicas descritas en el BREF sobre Emisiones generadas por el Almacenamiento son importantes en este contexto.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de los niveles de emisiones a la atmósfera. Consultense los datos incluidos en la Tabla 7.3.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Consultese la Tabla 7.3.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen AlF₃ mediante el proceso de fluorita en seco.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Esta técnica se aplica en la planta noruega de AlF₃.

Documentación de referencia

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

7.1.4.2 PRODUCCIÓN DE AlF₃ MEDIANTE EL PROCESO DE ÁCIDO FLUOSILÍCICO EN HÚMEDO

Descripción

La producción de fluoruro de aluminio, mediante el proceso de ácido fluosilícico en húmedo, es el segundo proceso de producción de AlF₃ en donde las principales aportaciones al proceso son el ácido fluosilícico y el hidróxido de aluminio, mientras que las principales salidas del proceso son el producto de fluoruro de aluminio y subproducto de sílice sin tratar, mientras que el fluoruro de calcio es un segundo subproducto.

El ácido fluosilícico (FSA) es un subproducto de la industria de los fertilizantes y está disponible normalmente en los complejos industriales químicos que producen ácido fosfórico y/o fertilizantes fosfatados. El ácido fluosilícico representa un problema de contaminación en estas industrias y, por consiguiente, la utilización de ácido fluosilícico para la producción de AlF₃ resulta beneficiosa

Existe la posibilidad de distintas configuraciones del proceso del ácido fluosilícico en húmedo y diferentes disposiciones del equipo. La peculiaridad más distinta de este proceso es el uso de ácido fluosilícico que, de otro modo, se debería neutralizar y verter al sistema de aguas residuales.

Por lo general, las mejoras en el proceso tienen como objetivo la utilización máxima del subproducto de sílice sin tratar y del fluoruro de calcio en productos comercializables dado que esto mejora el rendimiento general del proceso y reduce la cantidad de residuos sólidos que se vierten desde el proceso.

Ventajas medioambientales logradas

Al menos la utilización parcial del ácido fluosilícico y los vertidos de compuestos de flúor que son muy perjudiciales para el medio ambiente.

Efectos cruzados

Además del subproducto de sílice sin tratar, se genera un lodo en el proceso que contiene compuestos de calcio, aluminio y sílice que provienen de las impurezas incluidas en las materias primas.

Datos operativos

Consúltense las Secciones 7.1.2.2 y 7.1.3.2 más arriba. El secado y la calcinación del producto AlF₃ se asocian al uso de combustibles (LPG o gas natural). Los gases efluentes del proceso se lavan para eliminar el flúor antes de ser vertidos a la atmósfera.

El efluente licor del proceso consta del agua de lavado, licor madre y agua de limpieza. Estos flujos se recogen y se neutralizan con cal obteniendo fundamentalmente fluoruro de calcio que se envía al depósito o bien se comercializa.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen AlF₃ mediante el proceso del ácido fluosilícico en húmedo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente reduciendo la cantidad de residuos de ácido fluosilícico que se han de desechar a las aguas residuales.

Ejemplo de plantas

La planta de AlF₃ en Suecia basada en el proceso del ácido fluosilícico en húmedo. No se dispone de información reciente. En los años ochenta el proceso del ácido fluosilícico en húmedo se empleaba en Polonia, Rumanía, Túnez y Japón.

Documentación de referencia

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [79, BIPROKwas, 1985-1995], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner et al, 1989].

7.1.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de fluoruro de aluminio

Para entender este capítulo y sus contenidos emplazamos al lector a repasar el prefacio de este documento y, en especial, la quinta sección del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles, o los intervalos de niveles, de emisión y/o de consumo asociados que se presentan en este capítulo se han evaluado mediante un proceso iterativo dividido en las siguientes fases:

- identificación de las cuestiones medioambientales clave del sector;
- revisión de las técnicas más relevantes para solventar estas cuestiones clave;

- identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y el resto del mundo;
- revisión de las condiciones mediante las que se consiguen estos niveles de comportamiento; costes, efectos cruzados y los principales impulsores involucrados en la implementación de las técnicas;
- selección de las “mejores técnicas disponibles (MTD)” y de los niveles de emisión y/o consumo asociados a este sector en general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y del grupo técnico de trabajo correspondiente ha desempeñado un papel fundamental en cada uno de estos pasos, así como en la forma de presentar la información en este documento.

En este capítulo, y sobre la base de esta evaluación, se presentan las técnicas y, en la medida de lo posible, los niveles de emisión y consumo asociados con el empleo de las MTD, que se consideran como apropiados para el sector en su conjunto; en muchos casos, reflejan el comportamiento actual de algunas instalaciones dentro del sector. Cuando se presentan niveles de emisión o de consumo “asociados con las mejores técnicas disponibles”, se sobreentiende que dichos niveles representan el comportamiento medioambiental que se puede prever como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y beneficios inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, no son en ningún caso valores límite de emisión ni de consumo, ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisión o de consumo pero, debido a cuestiones de coste o a consideraciones cruzadas, no se consideran apropiados como MTD para el sector cerámico en su conjunto. Sin embargo, podrían justificarse en casos más específicos movidos por aspectos impulsores especiales.

Los niveles de emisión y consumo asociados con el empleo de las MTD deben considerarse conjuntamente con cualquier condición de referencia especificada (p. ej. períodos estadísticos).

Conviene realizar una clara distinción entre el concepto “niveles asociados con las MTD” descrito anteriormente y el término “nivel posible” empleado en otras partes de este documento. Cuando se describe un nivel como “posible” empleando una técnica o combinación de técnicas particulares, quiere decir que, mediante dichas técnicas, se podrá alcanzar el nivel al cabo de un período de tiempo determinado, siempre y cuando la instalación o el proceso presenten un mantenimiento y un funcionamiento correctos.

Siempre que estén disponibles, los datos relativos a los costes se acompañan de la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos permiten hacerse una idea aproximada de la magnitud de los costes relacionados. Sin embargo, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá sobre todo de la situación específica en relación con, por ejemplo, los impuestos, las tasas y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar a fondo dichos factores específicos de emplazamiento en este documento. En ausencia de datos relativos a los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de las observaciones realizadas en instalaciones ya existentes.

Lo que se pretende, con las MTD generales de este capítulo, es que sirvan de punto de referencia a la hora de analizar el rendimiento actual de una instalación ya existente o valorar la propuesta de una instalación nueva. De este modo, ayudarán en la determinación de las condiciones de autorización basadas en las MTD o en el establecimiento de reglas generales según el Artículo 9(8). Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse de modo que rindan a unos niveles generales de MTD iguales o superiores a los aquí presentados. Se considera también que las instalaciones ya existentes podrían alcanzar o mejorar los niveles generales de MTD, ateniéndose a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Si bien los documentos de referencia sobre las MTD no establecen estándares legales, su objetivo es el de aportar información para orientar a la industria, a los Estados miembros y al público en general en referencia a los niveles de emisión y consumo posibles mediante el uso de las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

El fluoruro de aluminio se produce actualmente en la UE y se utilizan dos procedimientos definidos: el proceso de fluorita en seco y el proceso de ácido fluosilícico en húmedo.

Aunque el proceso de fluorita en seco aún predomina en la UE, el proceso de ácido fluosilícico en húmedo está adquiriendo importancia paulatinamente dado que utiliza el subproducto de ácido fluosilícico en la industria de fertilizantes.

No obstante, dado que ambos procesos emplean distintas materias primas y obtienen productos con diferente densidad (cada producto tiene su equilibrio de suministro-demanda específico), no se selecciona ningún proceso como MTD y las conclusiones para ambos procesos se presentan a continuación en paralelo.

Para la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de fluorita en seco, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones específicas de flúor a la atmósfera hasta 0,01 kg de F por tonelada de AlF₃ producida utilizando una o varias fases de lavado para la eliminación eficiente de HF del gas residual del proceso (véanse las Secciones 7.1.3.1 y 7.1.4.1.3).
2. Mantener las emisiones específicas totales de polvo a la atmósfera provenientes de distintas fuentes a un nivel inferior a 0,05 kg de polvo por tonelada de AlF₃ producida, combinando ciclones, lavadores húmedos y filtros de tela, en la medida en que resulte apropiado (véanse las 7.1.3.1. y 7.1.4.1.3).
3. Recuperar la energía de los gases calientes del proceso que abandonan el reactor de lecho fluidizado, el activador y el horno rotatorio y utilizarla para secar la fluorita y precalentar los gases reactivos a fin de mejorar la eficiencia energética general del proceso (véase la Sección 7.1.4.1.2).
4. Mantener los vertidos de fluoruro al agua a un nivel por debajo de 5 kg de F por tonelada de AlF₃ producida mediante la optimización de los parámetros del proceso y el control del proceso (véase la Sección 7.1.3.1).
5. Reducir la cantidad de residuos sólidos que se desechan del proceso maximizando la recuperación de residuos de anhidrita y su procesamiento en subproducto de anhidrita sintética. Cuanto más puras sean las materias primas para la producción de AlF₃, mejor será la calidad del subproducto de anhidrita sintética y las perspectivas para su venta (véase la Sección 7.1.4.1.1).

Para la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso de ácido fluosilícico en húmedo, una MTD debe:

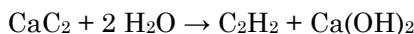
1. Reducir las emisiones específicas de flúor a la atmósfera hasta 0,015 kg de F por tonelada de AlF₃ producida combinando filtros y torres de absorción para la eliminación eficiente de los compuestos de flúor de los procesos de gas residual (véanse las Secciones 7.1.3.2 y 7.1.4.2).
2. Reducir las emisiones específicas de fluoruro al agua hasta 0,1 kg de F por tonelada de AlF₃ producida neutralizando los flujos de efluente licor del proceso con cal (véanse las Secciones 7.1.3.2 y 7.1.4.2).
3. Reducir la cantidad de residuos sólidos que se desechan del proceso maximizando la utilización de sílice sin tratar y de fluoruro de calcio en subproductos comercializables (véase la Sección 7.1.4.2).

7.2 Carburo de calcio

7.2.1 Información general

7.2.1.1 INTRODUCCIÓN

De todos los carburos, el carburo de calcio [87, Ullmann's, 2001] es el más importante desde el punto de vista industrial. Sigue conformando la base de la industria mundial de gas de soldadura de acetileno, la cual dispone de materias primas y de energía pero el petróleo es escaso. Es también el material de partida para los productos de la química de acetileno en declive:



La cianamida de los fertilizantes y los productos derivados se siguen produciendo de forma limitada en el mundo. El carburo de calcio se utiliza para la desulfuración del arrabio y el acero y también se emplea en la tecnología de fundición donde se mezcla con otros aditivos para tratar metales.

La producción mundial del carburo de calcio ha disminuido de forma drástica desde mediados de los cincuenta dado que, en la industria química orgánica, se prefiere el uso de materias primas petroquímicas (la sustitución de acetileno por eteno). En 1982, la producción mundial de CaC₂ tan solo alcanzó las 6100 kt al año y los principales productores fueron China, Alemania, Rusia y Japón con una cuota mundial total de más del 50% [48, W. Buchner et al, 1989].

En la Tabla 7.9 se ilustra el declive de la producción mundial de carburo de calcio [87, Ullmann's, 2001].

Región	1962	1972	1982	1990
Europa occidental	2540	1410	660	500
Europa del Este	2200	3300	2600	1710
América	1400	710	470	570
Asia y África	1860	2080	2670	2080
Producción mundial	8000	7500	6400	4860

Tabla 7.9: Producción mundial del carburo de calcio (kt al año)
[87, Ullmann's, 2001]

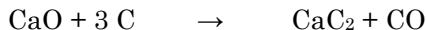
La producción de CaC₂ consume mucha energía (2800 a 3100 kWh/t) y, por consiguiente, el precio de la electricidad es clave para la rentabilidad de la producción de carburos [48, W. Buchner et al, 1989].

Los grandes hornos eléctricos modernos con potencias de salida de hasta 70 MW y los electrodos de carbono se cierran completamente de tal forma que se pueda

recuperar el subproducto de monóxido de carbono. En los últimos años se ha evolucionado poco a poco hacia hornos cerrados, fiables y de tamaño medio que se adaptan mejor a la situación del mercado y a las materias primas disponibles [87, Ullmann's, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989].

El carburo de calcio se mantiene como una sustancia química de gran volumen. Aunque se ha reducido la producción de acetileno como bloque de construcción para la producción de sustancias químicas orgánicas, aún se utiliza para producir acetileno para el corte por arco y soldadura y cuenta con aplicaciones en la desulfuración de metales [6, CEFIC, 2002].

El carburo de calcio se produce a una temperatura elevada (1800 – 2100 °C) mediante la reacción de cal con carbón (coque, antracita):



Dado que los requisitos de pureza de las materias primas son estrictos, las materias primas se seleccionan cuidadosamente teniendo en cuenta su bajo contenido de óxidos de metal (Si, Al, Mg y Fe) que reaccionan y dan otros problemas de funcionamiento. El tamaño de partículas también se adapta para permitir que el gas de la reacción atraviese de forma uniforme la capa sólida en el reactor.

La reacción tiene lugar en un horno eléctrico, equipado con electrodos de carbono sumergidos profundamente en la mezcla de reacción a través de la perforación de la que se inyectan las partículas de coque y cal. El resto de coque y de cal se alimentan directamente a la zona de reacción.

Una mezcla líquida de carburo de calcio (80%) y cal (20%) se extrae de forma discontinua del horno y la presencia de excedente de cal permite que la mezcla sea líquida a la temperatura de trabajo de 1800 – 2100 °C. La mezcla fundida se vierte en una especie de cazo de colada donde se solidifica en bloques y se enfriá lentamente.

El gas residual del horno se filtra o se lava para eliminar los sólidos en suspensión antes de enviarlo a una red de gas combustible o de emplearse como aportación al proceso. El excedente de gas residual se quema [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Los bloques de carburo de calcio solidificado se Trituran y los productos resultantes se separan mediante tamizado antes de ser transportados, normalmente en bidones o contenedores.

Una vez que se ha quemado el gas residual de la reacción las emisiones a la atmósfera contienen pequeñas cantidades de partículas, que no se eliminaron con

el sistema de aspiración. Durante el almacenaje, tratamiento y preparación de las materias primas también se pueden producir emisiones de polvo. Los vertidos al agua se generan cuando el gas residual se limpia con agua y se contaminan principalmente de cal disuelta y partículas de coque y cal.

Las emisiones de residuos sólidos no son una cuestión de importancia aunque sí que lo es el consumo de energía (electricidad) [6, CEFIC, 2002].

7.2.1.2 INFORMACIÓN BÁSICA SOBRE LA PRODUCCIÓN DE CARBURO DE CALCIO

En la antigua Europa de los 15 se producían unas 300.000 toneladas de carburo de calcio (CaC_2) al año [60, UBA-Austria, 2004]. Desde que se detuvo la producción de carburo de calcio en Noruega, sólo se mantienen cuatro plantas de carburo de calcio en la antigua Europa de los 15. Alemania cuenta con la mayor cuota (120000 – 130000 toneladas al año), seguida de Suecia, Austria y España (cada país con cerca de 35000 toneladas al año).

También se observa que en Polonia, Eslovaquia y Eslovenia se produce carburo de calcio, aunque no existen datos disponibles sobre la capacidad de producción [85, EIPPCB, 2004-2005].

Existen dos aplicaciones principales de carburo de calcio en la UE: la fabricación de acetileno y la desulfuración de arrabio, hierro fundido y acero. El acetileno se utiliza de forma constante en el campo de la soldadura con gases. Los estrictos estándares con respecto al contenido de azufre en la producción del acero han contribuido a incrementar la importancia de la aplicación de carburo de calcio [60, UBA-Austria, 2004].

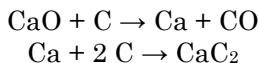
7.2.2 Procesos industriales empleados

Para la producción de carburo de calcio es necesario un compuesto de carbono y un compuesto calcáreo. Los materiales de carbono disponibles son coque de hulla bituminosa o lignito, antracita, coque de petróleo y carbón. El coque se debe secar con un contenido de humedad inferior al 2%. El contenido de ceniza ha de ser inferior al 15%. En hornos cerrados se utiliza un tamaño de grano de 3–25 mm.

La cal, que contiene el compuesto de la mezcla de materias primas, es fundamentalmente cal viva. En hornos cerrados el contenido de magnesio debería ser inferior a 2% y el tamaño del grano debería oscilar entre 6 y 50 mm. La cal se quema normalmente en hornos de cal para que sea lo más suave posible y para reducir el contenido de CO_2 a menos del 2% [60, UBA-Austria, 2004].

Las principales impurezas en las materias primas son óxidos de hierro, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo que causan reacciones secundarias indeseadas y energía residual.

En todos los procesos industriales, la mezcla de materias primas se calienta hasta 1800 – 2100 °C. La reacción tiene lugar en dos pasos:



Todo el carburo de calcio producido actualmente se fabrica fundiendo el material de carbono con CaO en un horno electrotérmico. Hoy en día todos los hornos de carburo modernos son hornos de tres fases cuyos electrodos se disponen de forma simétrica alrededor del centro. Los hornos circulares bien diseñados ofrecen la ventaja de que con ellos se pueden alcanzar factores de potencia elevados. El carburo de calcio producido de este modo se encuentra en estado líquido y, a continuación, se extrae de la parte inferior del horno.

Los hornos modernos se cierran para recoger el gas de alto horno cargado de polvo. Los dos componentes principales de un horno cerrado son la chimenea y los electrodos. La chimenea consta normalmente de una cubierta exterior de acero soldado. La base de la chimenea está revestida de bloques de carbono y carbono compactado; las paredes laterales están cubiertas de ladrillos refractarios o material refractario compactado. Los hornos están equipados con electrodos Söderberg huecos, donde la cal y los finos de coque se introducen directamente en la zona fundida a través del conducto central mediante un gas portador (CO o N_2).

Para extraer el carburo de calcio, el horno se abre mecánicamente o se quema un orificio de vaciado con un arco eléctrico. El electrodo de vaciado es un electrodo cocido de 10 – 12 cm de espesor. Las máquinas de vaciado modernas, equipadas con un manipulador hidráulico, pueden realizar las operaciones de vaciado reduciendo así el personal necesario para el vaciado.

A fin de enfriar el carburo de calcio extraído, la mayoría de plantas de carburo utilizan el método de fundir bloques. En este caso, el carburo de calcio líquido se extrae a una cuchara o a un crisol de hierro fundido y se solidifica en un bloque. Tras enfriarlo a aprox. 400 °C, el bloque se tritura por norma general a <100 mm. El cribado del grano deseado se obtiene tamizando y posteriormente molliendo o triturando. Los separadores magnéticos instalados en el proceso de reducción del tamaño eliminan todas las impurezas magnéticas.

La Figura 7.2 muestra el diagrama de flujo de un proceso de producción habitual del carburo de calcio. En el diagrama de flujo se ilustran dos opciones de limpie-

za del gas de alto horno (sistemas de extracción de polvo seco y húmedo). Para aplicaciones específicas del gas de alto horno es necesario un tratamiento adicional del gas residual.

El producto final es un carburo de calcio de calidad técnica con un contenido de CaC₂ cercano al 80%, con restos de óxido de calcio y fundamentalmente SiO₂ y Al₂O₃ como impurezas de materias primas. El producto de carburo de calcio se almacena en contenedores estancos.

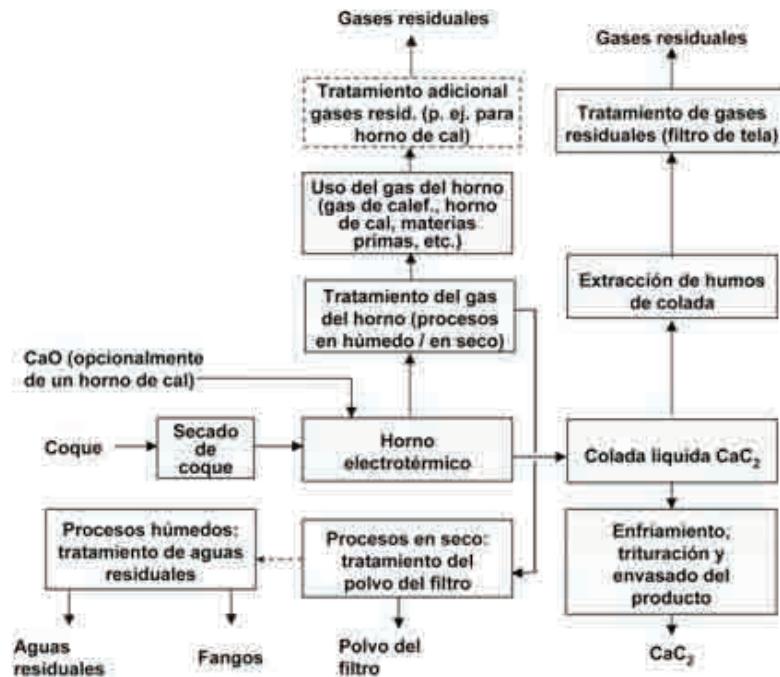


Figura 7.2: Diagrama de flujo de un proceso de producción habitual del carburo de calcio [60, UBA-Austria, 2004]

7.2.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.2.3.1 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Las principales emisiones originadas por la producción de CaC₂ son polvo, CO₂ y NOx, principalmente de la combustión de gas de alto horno rico en CO. En caso de que se opere un horno de cal en la misma planta, las emisiones de CO₂ derivadas de la calcinación son también relevantes.

El gas de alto horno de CO es un subproducto de la producción de carburo de calcio. Algunos productores de carburo del mundo han desarrollado procesos químicos adicionales para utilizar ambos productos de la forma más eficiente posible. Por ejemplo, el gas de CO es una materia prima importante en la fabricación de diciandiamida o cianamida dado que al parecer no se producen emisiones de gas de CO durante un proceso de producción integrado de tal naturaleza.

Las emisiones de polvo se pueden producir en varias fases durante todo el proceso de producción. La principal fuente de emisiones de polvo es un gas de alto horno cargado de polvo. Dependiendo del sistema de extracción de polvo, las emisiones de polvo por el uso de gas de alto horno se sitúan entre <5 y 15 mg/Nm³. Las emisiones difusas que se originan del vaciado de CaC₂ líquido se pueden reducir, en gran parte, mediante un sistema de extracción de humos y un tratamiento de gas residual.

Otras fuentes de emisión de polvo proceden del tratamiento de materias primas, del vaciado de carburo de calcio líquido en el horno y del proceso posterior del carburo de calcio producido hasta su almacenamiento. Las fuentes de emisión y los datos sobre las emisiones de polvo habituales de la instalación austriaca en las distintas fases del proceso se presentan en la Tabla 7.10.

Notas relativas a los niveles de emisión en la producción de CaC₂ en Ruše, Eslovenia:

1. Un contenido de polvo en el gas de horno y de vaciado después del proceso de extracción de polvo es <110 g/t CaC₂ y <3 mg/Nm³ respectivamente (sistema de extracción de polvo común para el gas de horno y de vaciado).
2. Un contenido final de polvo por la trituración y compactación de CaC₂ (en bidones y contenedores) es <30 g/t CaC₂ y <1 mg/Nm³ respectivamente (el contenido de polvo depende del método de trituración en bloques).

Fuente de emisión	Tecnología de reducción	Concentración (mg/Nm ³)	Factor de emisión (g polvo/t CaC ₂)
Vaciado de CaC ₂ líquido	Extracción de humos y filtro de tela	2	9,0
	(Con tratamiento de lavador por vía húmeda de humos de vaciado)		(76)
Secado de coque	Filtro de tela	5	5,8
Extracción de polvo de materias primas	Filtro de tela	3	16,2
Almacenamiento de carburo de calcio	Filtro de tela	5	1,6
Planta de vagoneta pendular	Filtro de tela	1	0,8
Trituración de CaC ₂	Filtro de tela	1	1
Producción de CaC₂ sin el uso del gas de alto horno			49
Uso de gas de alto horno (p. ej. horno de cal)	Lavador Venturi	15	80,9

Tabla 7.10: Fuentes de emisión y emisiones de polvo habituales de la producción de carburo de calcio
[60, UBA-Austria, 2004]

7.2.3.2 VERTIDOS AL AGUA

Una de las principales aplicaciones del agua es enfriar indirectamente el horno y otros dispositivos. En este caso, el agua no se contamina.

Las aguas residuales surgen al aplicar sistemas de extracción de polvo por vía húmeda. En una instalación en Landeck, Austria cerca del 28 - 32 m³/t de CaC₂ de las aguas residuales se originan por el sistema de purificación de gas por vía húmeda.

Las aguas residuales contienen cianuros que se han de eliminar mediante un tratamiento químico, como la oxidación con Cl₂ o H₂O₂. Los parámetros importantes de las aguas residuales (tratamiento con Cl₂) de los datos de Donauchemie 2003 se presentan en la Tabla 7.11.

Parámetro	Valores de emisión *	Valores límite para el vertido al agua corriente **
Total CN	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Libre de Cl ₂	0,12 mg/l	0,2 mg/l
Sulfito	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Sustancias filtrables	30 mg/l	50 mg/l

* Mediciones internas, promedio para el año 2003.
** Para la descarga existente de aguas residuales se deben cumplir los valores límite a partir de 2008

Tabla 7.11: Vertidos de aguas residuales de la producción de carburo de calcio en Austria [60, UBA-Austria, 2004]

7.2.3.3 RESIDUOS SÓLIDOS

Los residuos se producen del material granulado sin cocción del horno y de la limpieza del gas de alto horno, en el caso de aplicar la opción de tratamiento en húmedo. En el proceso en húmedo para la limpieza del gas de alto horno, el lodo se produce durante el tratamiento de las aguas residuales. En la instalación austriaca de referencia se producen cerca de 1.000 toneladas de lodo al año de las cuales unas 200 toneladas anuales se pueden reciclar en el proceso de producción y el resto se ha de eliminar. Los residuos en esta instalación de referencia están compuestos de 15% de C y 5 – 25% de CaO y el resto de MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ y CO₂. El polvo del filtro de los sistemas de extracción de polvo secos tiene una composición típica de 35 - 40% de CaO, 15 – 25% de MgO, 8% de Fe₂O₃ + Al₂O₃, 7% de SiO₂, 10% de O₂ y 9% de C. En una planta alemana, el material granulado sin cocción del horno de la producción de carburo de calcio se utiliza parcialmente en la fabricación de ladrillos. En este caso, los residuos depositados se podrían reducir de aprox. 6000 m³ al año a cerca de 1500 m³ al año.

7.2.3.4 MATERIAS PRIMAS Y ENERGÍA

Un gran horno moderno sin electrodos huecos requiere 950 kg de cal (94% de CaO), 550 kg de coque (seco, 10% de ceniza), 20 kg de material de electrodos y 3000 – 3300 kWh de electricidad por tonelada de carburo de calcio [87, Ullmann's, 2001]. En la instalación de referencia en Landeck, Austria, se necesitan 930 kg de cal y 3200 kWh de electricidad por tonelada de carburo de calcio. Las cantidades necesarias de coque y de material de electrodos son las mismas que las indicadas más arriba.

7.2.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

A la hora de analizar el proceso de producción de CaC₂ en Europa, se han de considerar las siguientes técnicas para determinar las MTD [60, UBA-Austria, 2004]:

- recogida total del gas de alto horno, por ejemplo en un horno electrotérmico cerrado;
- tratamiento de gas de alto horno con procesos secos (incluyendo la eliminación de CN del polvo del filtro) o con procesos húmedos (incluyendo el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de CN);
- uso del gas de alto horno (p. ej. con fines energéticos);
- recogida y tratamiento de humos de vaciado;
- tratamiento de gas residual para la eliminación de polvo de otras fuentes de emisión (p. ej. secado de coque, disgregación de producto).

Se presentan más abajo de forma individual en las Secciones 7.2.4.1 a 7.2.4.7.

7.2.4.1 RECOGIDA COMPLETA DE GAS DE ALTO HORNO

Descripción

El gas de alto horno de CO es un subproducto de la producción de carburo de calcio en instalaciones que utilizan hornos cerrados de tres fases que permiten una recogida completa del gas de alto horno. En la UE, los hornos son cerrados (p. ej. Austria, Alemania), semicubiertos (p. ej. Suecia) o abiertos (p. ej. España, Eslovenia). En los últimos años se ha evolucionado poco a poco hacia hornos cerrados, fiables y de tamaño medio que se adaptan mejor a la situación del mercado y a las materias primas disponibles.

Ventajas medioambientales logradas

Los hornos modernos están completamente cerrados de tal modo que el gas de alto horno cargado de polvo, que contiene el subproducto de monóxido de carbono, se puede recoger, limpiar y utilizar (véase la Sección 7.2.4.5), en vez de ser quemado.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Igual que en la Sección 7.2.3 más arriba. Cabe señalar que en aquellos casos donde se utiliza un horno abierto, el CO no se recoge y, por tanto, no es un sub-

producto utilizable de la producción de carburo de calcio. No obstante, este proceso presenta otras ventajas como puede ser la posibilidad de seleccionar un rango más amplio de materias primas utilizadas y una flexibilidad del proceso muy elevada.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la utilización del contenido de energía en el gas de alto horno.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria (horno cerrado).

La planta de carburo de calcio en Trostberg, Alemania (horno cerrado).

La planta de carburo de calcio en Ruše, Eslovenia (horno abierto).

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.2 SISTEMA SECO DE EXTRACCIÓN DE POLVO PARA LA LIMPIEZA DEL GAS DE ALTO HORNO

Descripción

En el proceso seco de extracción de polvo, el gas de alto horno se filtra por ejemplo mediante filtros de bujía autoportantes realizados en fibras cerámicas. Las superficies se lavan, cuando están desconectadas, con impulsos de chorro de nitrógeno o gas lavado previamente. Se puede lograr un contenido final de polvo de <1 mg/Nm³. Por último, el gas de alto horno caliente se enfriá en un intercambiador térmico.

Cabe señalar que, en aquellos casos donde se utiliza un horno abierto, el contenido final de polvo es de <3 mg/Nm³. No obstante, se ha de tener en cuenta la elevada dilución del gas residual.

Ventajas medioambientales logradas

Se filtra el gas de alto horno cargado de polvo que contiene el subproducto de monóxido de carbono y posteriormente se puede utilizar (véase la Sección 7.2.4.5).

Efectos cruzados

La eliminación del polvo supone un problema debido a la presencia de cianuros solubles. Los residuos en el filtro se deben calentar para destruir el cianuro.

Datos operativos

Igual que en la Sección 7.2.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la utilización del contenido de energía en el gas de alto horno.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria (horno cerrado).

La planta de carburo de calcio en Ruše, Eslovenia (horno abierto).

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.2.4.3 SISTEMA HÚMEDO DE EXTRACCIÓN DE POLVO PARA LA LIMPIEZA DEL GAS DE ALTO HORNO

Descripción

En el procedimiento en húmedo, el gas pasa a través de diversas torres de lavado y se pulveriza con agua de circulación. En la última fase, los lavadores Theisen (desintegradores) reducen el contenido de polvo en aprox. 5 mg/Nm³.

En Landeck, Austria, se aplica el procedimiento en húmedo para la limpieza de gas. En una torre de lavado en dos fases se purifica el gas rico en monóxido de carbono antes de que entre en el horno de cal en forma de combustible. El gas de combustión del horno de cal en las etapas posteriores se limpia con un lavador Venturi.

Ventajas medioambientales logradas

Se lava el gas de alto horno cargado de polvo que contiene el subproducto de monóxido de carbono. A continuación se utiliza el gas al que se le ha extraído el polvo (véase la Sección 7.2.4.5).

Efectos cruzados

La aplicación del procedimiento en húmedo para la purificación del gas necesita además un tratamiento de aguas residuales para eliminar cianuros incluidos en el gas de alto horno cargado de polvo.

Datos operativos

Igual que en la Sección 7.2.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la utilización del contenido de energía en el gas de alto horno.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria.

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

7.2.4.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES (PARA EL PROCEDIMIENTO EN HÚMEDO DE EXTRACCIÓN DE POLVO)

Descripción

El agua de lavado, que se origina por el tratamiento húmedo del gas de alto horno (véase la Sección 7.2.4.3. más arriba), contiene cianuros que se han de destruir mediante un tratamiento químico. En una balsa de decantación, el lodo residual se elimina, se lava (reducción de Mg) y se extrae el contenido de agua de forma mecánica en una prensa filtradora y, a continuación, de forma térmica en un secador. Se puede reinyectar de forma parcial a través de los electrodos huecos. Sin embargo, el magnesio causa problemas de evaporación y formación de costras. Tal y como ocurre en el caso de Landeck, Austria, el lodo residual se vierte deshidratado. También se observa que el cianuro en el lodo se precipita en forma de complejo de hierro, y el lodo se separa mediante separadores por sedimentación (p. ej. hidrociclos). En Landeck, Austria, el tratamiento de las aguas residuales incluye la limpieza química mediante la adición de Cl₂ para destruir el cianuro. La dosis y el control del cloruro se logran mediante un electrodo redox dependiendo de la concentración de cianuro. El lodo se vuelve a tratar y se recicla parcialmente (hasta el 20%) tal y como se describe más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

El agua de lavado del tratamiento húmedo del gas de alto horno contiene cianuros que se destruyen mediante un tratamiento químico reduciendo así el impacto de la producción de CaC₂ en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se han aportado otros datos aparte de aquellos incluidos en la Sección 7.2.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable únicamente a aquellas plantas que producen carburo de calcio y que utilizan el sistema húmedo de extracción de polvo para la limpieza del gas de alto horno.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio acuático.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria.

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

7.2.4.5 USO DEL GAS DE ALTO HORNO

Descripción

El gas de alto horno tiene una composición típica de 80 – 90% de CO, 1% de CH₄, 6 – 15% de H₂, 2 – 7% de N₂ y 0,5 – 3% de CO₂, dependiendo de las características de la materia prima. El gas de alto horno rico en monóxido de carbono se utiliza normalmente como combustible tras la limpieza – véase la Sección 7.2.4.2. El excedente de gas rico en monóxido de carbono se quema. Se conocen distintas aplicaciones para el uso del gas de alto horno. En Landeck, Austria, el gas de alto horno limpio se utiliza en un horno de cal.

En Trostberg, Alemania, el gas de alto horno limpio y comprimido se transfiere a la planta industrial cercana donde se utiliza como gas para calentar el proceso y como materia prima.

Ventajas medioambientales logradas

Se extrae el polvo del gas de alto horno cargado de polvo que contiene el subproducto de monóxido de carbono y, posteriormente, se utiliza, en vez de ser quemado.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Véase la Sección 7.2.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio y que están integradas en plantas de proceso posterior donde el gas de alto horno limpio se puede utilizar o conectar a una red de gas combustible.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la utilización del contenido de energía en el gas de alto horno.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria.

La planta de carburo de calcio en Trostberg, Alemania.

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.6 RECOGIDA Y TRATAMIENTO DE HUMOS DE VACIADO

Descripción

El equipo de extracción de humos se utiliza habitualmente para la eliminación de humos que se forman por el vaciado. Los filtros de tela se emplean para reducir las emisiones. En la planta de referencia en Landeck, las emisiones de polvo por el vaciado se redujeron de cerca de 76 g/t de CaC₂ a unos 9 g/t de CaC₂ debido a la instalación de un sistema en seco de tratamiento de humos.

Ventajas medioambientales logradas

La eliminación de humos, que se producen en el vaciado, supone una reducción sustancial de las emisiones de polvo en el carburo de calcio originadas en las operaciones de vaciado.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Véase la Sección 7.2.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria.

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004].

7.2.4.7 TRATAMIENTO DE GAS RESIDUAL PARA OTRAS FUENTES DE EMISIÓN

Descripción

Para la reducción de polvo de otras fases de producción (planta de vagoneta pendular, trituradora, secado de coque, extracción de polvo de la materia prima, almacenamiento del carburo de calcio, recirculación del lodo residual) se emplean filtros de tela.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de polvo a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Las emisiones de polvo características de la instalación de referencia en Landeck se presentan en la Tabla 7.10.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las plantas que producen carburo de calcio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de calcio en Landeck, Austria.

Documentación de referencia

[60, UBA-Austria, 2004].

7.2.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carburo de calcio

Para obtener información general sobre cómo entender una sección MTD y sus contenidos, véase la Sección 7.1.5.

El carburo de calcio se produce mediante la reacción de cal con carbón (normalmente coque) a una temperatura elevada en grandes hornos electrotérmicos, en un proceso que requiere gran cantidad de energía. En los hornos modernos, los electrodos de carbón se cierran completamente de tal modo que el subproducto de monóxido de carbono se puede recuperar y el contenido de energía en el gas de alto horno se utiliza de forma descendente (p. ej. hornos de cal, red de gas combustible). No obstante, en la Europa de los 25 el carburo de calcio se produce utilizando hornos cerrados, semicerrados y abiertos y, en la medida de lo posible, las conclusiones de las MTD abordan estas configuraciones.

Para la producción de carburo de calcio mediante el horno electrotérmico, la MTD debe:

1. Seleccionar las materias primas con la calidad adecuada y comprobar su pureza para evitar un contenido excesivo de impurezas en las materias primas, tales como óxidos de hierro, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo para minimizar reacciones secundarias indeseadas y energía residual – véase la Sección 7.2.2 – En concreto:
 - utilizar coque seco con un contenido de humedad inferior al 2%, con un contenido de ceniza inferior al 15% (de forma óptima 10%) y (para hornos cerrados) un tamaño del grano de 3 – 25 mm;
 - mantener el contenido de magnesio en la cal por debajo del 2% y el tamaño del grano entre 6 y 50 mm. Utilizar cal (normalmente cal viva) que sea

lo más suave posible para permitir la reducción del contenido de CO₂ en menos del 2%.

2. Diseñar, mantener y operar adecuadamente la instalación de carburo de calcio para ahorrar en materias primas y energía y reducir el impacto de la producción de CaC₂ en el medio ambiente. En concreto:
 - en la instalación de carburo de calcio con un horno cerrado, utilizar 930 kg de cal (94% de CaO), 550 kg de coque (seco, 10% de ceniza), 20 kg de material de electrodos y 3200 kWh de electricidad respectivamente por tonelada de CaC₂ y utilizar el contenido de energía del gas de alto horno de CO o utilizar el gas de alto horno como aportación al proceso – véanse las Secciones 7.2.3.1, 7.2.3.4, 7.2.4.1 y 7.2.4.5;
 - en la instalación de carburo de calcio con un horno abierto (donde el gas de CO no se recoge), ahorrar en materias primas y energía y reducir el impacto de la producción en el medio ambiente aprovechando la posibilidad de seleccionar un rango más amplio de las materias primas utilizadas y una mayor flexibilidad en el proceso – véanse las Secciones 7.2.3.1, 7.2.3.4 y 7.2.4.1.
3. En las plantas de carburo de calcio, que utilizan hornos cerrados, recoger totalmente el gas de CO de alto horno cargado de polvo, limpiar el gas de 1 – 5 mg/Nm³ utilizando un sistema seco o húmedo de extracción de polvo, en la medida que resulte adecuado, y utilizar el contenido de energía del gas de alto horno de CO con el polvo extraído en operaciones posteriores en el emplazamiento o fuera de la instalación de carburo de calcio – Véanse las Secciones 7.2.3.1, 7.2.4.1, 7.2.4.2, 7.2.4.3 y 7.2.4.5.

Notas:

En las plantas de carburo de calcio con hornos cerrados, utilizar un sistema de extracción de polvo seco con filtros de bujía autoportantes realizados en fibras cerámicas para la limpieza del gas de alto horno por debajo de 1 mg/Nm³, enfriar el gas de alto horno caliente con el polvo extraído en un intercambiador térmico y calcinar los residuos del filtro para destruir el cianuro – véase la Sección 7.2.4.2 o, de forma alternativa, utilizar un sistema húmedo de extracción de polvo para la limpieza del gas de alto horno por debajo del 5 mg/Nm³, con un sistema de tratamiento de aguas residuales asociados para la eliminación de CN – véase la Sección 7.2.4.2, 7.2.4.3 y 7.2.4.4.

El gas de alto horno limpio tiene una composición típica de 80 – 90% de CO, 1% de CH₄, 6 - 15% de H₂, 2 – 7% de N₂ y 0,5 – 3% de CO₂, dependiendo de las características de las materias primas utilizadas. El gas de alto horno rico en monóxido de carbono se utiliza normalmente como combustible a través

de una red de gas combustible y el excedente del gas se quema. Se conocen otras aplicaciones para el uso del gas de alto horno (como en un horno de cal o como gas para calentar el proceso y como materia prima en otras industrias) – véase la Sección 7.2.4.5.

4. En las instalaciones de CaC₂, donde se utilizan hornos abiertos, reducir el contenido final de polvo en el horno y el gas de vaciado por debajo de 3 mg/Nm³ utilizando un sistema común de extracción de polvo – véanse las Secciones 7.2.3.1 y 7.2.4.2.
5. Reducir las emisiones de humos que se originan por la operación de vaciado a 9 g de polvo por tonelada de CaC₂ producido utilizando un sistema seco de extracción de humos y tratamiento con filtros de tela (véanse las Secciones 7.2.3.1 y 7.2.4.6).
6. Capturar el aire y reducir las emisiones de polvo de otras fuentes de emisión (planta de vagoneta pendular, trituradora, secado de coque, extracción de polvo de la materia prima, almacenamiento de carburo de calcio) hasta 1 - 5 mg/Nm³ utilizando filtros de tela – véanse las Secciones 7.2.3.1. y 7.2.4.7.

7.3 Disulfuro de carbono

7.3.1 Información general

7.3.1.1 INTRODUCCIÓN

El disulfuro de carbono se caracteriza por ser una importante sustancia química industrial que posee una química amplia y bien desarrollada [87, Ullmann's, 2001].

Enseguida se descubrió su poder solvente y, durante un tiempo, el disulfuro de carbono se utilizó ampliamente en la extracción de grasas y aceites. No obstante, hasta principios del siglo XX, cuando se introdujo el proceso de rayón-viscosa que emplea disulfuro de carbono para solubilizar la celulosa, no comenzó a asumir el papel de sustancia química industrial a gran escala. A finales de los sesenta, la competencia de las fibras sintéticas fabricadas a partir de petróleo comenzó a afectar al rápido crecimiento del rayón y, en los años setenta, se produjo el declive de este producto en el mercado y, por consiguiente, el del disulfuro de carbono. El uso del disulfuro de carbono se ha estabilizado desde entonces y en el futuro se prevé un pequeño crecimiento del mercado. De los 1,1 millones de toneladas de disulfuro de carbono producidas en todo el mundo en 1984, más del 75% se utilizó en la industria de la celulosa regenerada. El resto se utilizó en la pro-

ducción de tetracloruro de carbono y en diversos compuestos orgánicos de azufre utilizados como productos químicos para el caucho, agentes de flotación y pesticidas.

El disulfuro de carbono se fabrica comercialmente mediante la reacción de sulfuro con carbón vegetal o metano. Desde que se introdujo por primera vez a principios de los cincuenta, el procedimiento con metano ha ido sustituyendo progresivamente al procedimiento más antiguo con carbón vegetal, que ya carece de relevancia en la fabricación de disulfuro de carbón en los Estados Unidos, Europa y Japón. Tal y como se indica en la Tabla 7.12, en 1984 se produjeron cerca de 1,1 millones de toneladas de disulfuro de carbono en todo el mundo en las siguientes áreas geográficas (cifras de producción en kt por año):

Norteamérica	235
Europa occidental	260
Europa del Este	250
Latinoamérica	50
Asia	160
África	10
URSS	120
En el mundo	1085

Tabla 7.12: Producción mundial de disulfuro de carbono en 1984
[87, Ullmann's, 2001]

Se observó que la capacidad de producción del disulfuro de carbono en Europa occidental (en 1984) se hallaba en el Reino Unido, Francia, Alemania y España, mientras que en Europa del Este se encontraba en Polonia, Rumania y Bulgaria [87, Ullmann's, 2001].

7.3.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL DISULFURO DE CARBONO

El disulfuro de carbono es un líquido claro cuyas características más notables son [88, UBA - Alemania, 2004]:

- elevada densidad: 1.260 g/cm³
- elevada volatilidad: 60% por encima del éter dietílico
- punto de ebullición bajo: 46 °C
- límites de explosión amplios: 1 – 60 % de volumen
- punto de inflamación bajo: -30 °C
- punto de ignición bajo: 102 °C

Se deben aplicar elevados estándares en materia de seguridad a fin de evitar incendios y explosiones. Se ha investigado ampliamente la toxicidad en humanos

ya que tiene un efecto tóxico considerable en el sistema nervioso. El valor MAK (concentración máxima tolerable en el lugar de trabajo) es de 30 mg/m³. La mutagénesis aún no se ha evaluado de forma adecuada.

El disulfuro de carbono es un producto químico básico que se emplea principalmente en los siguientes cinco procesos:

1. Producción de viscosa

La aplicación más importante del disulfuro de carbono es la producción de seda de viscosa (rayón). Las fibras de celulosa se transforman mediante el hidróxido de sodio y el disulfuro de carbono en xantato de celulosa líquida. A partir de esta solución, se regeneran con ácido sulfúrico diversos productos de celulosa con distintas características: fibra cortada, hilo continuo (rayón), celofán (piel artificial para salchichas, esponja sintética). El rayón y el celofán se han ido reemplazando progresivamente por polímeros más baratos (por ejemplo, poliéster y polipropileno). Debido a su resistencia a altas temperaturas, el hilo es indispensable en la producción de neumáticos.

2. Producción de agentes de vulcanización

La reacción del disulfuro de carbono con aminas secundarias, la adición parcial a cadenas de azufre y la consiguiente oxidación provocan la producción de tiurams con la fórmula común R₂N-C(S)-S₀, 2-C(S)-NR₂. Estos compuestos se utilizan como agentes de vulcanización en la producción de neumáticos.

3. Producción de rodanidas/tiocianatos

Las sales de ácido tiociánico se producen mediante la reacción de disulfuro de carbono con amoniaco. Estos compuestos se utilizan en la producción de fibras sintéticas (el NaSCN es un disolvente para poliacrilonitrilo), en el sector químico fotográfico (baño fijador) y en la producción o la composición de herbicidas y fungicidas.

4. Aplicación como pesticida (por ejemplo, plaga de la vid).

5. Materia prima para la química orgánica del azufre.

7.3.1.3 LA ESCALA DE LA PRODUCCIÓN DE CS₂ EN EUROPA

De acuerdo con la valoración de Akzo, la aplicación ha ido en declive y, por tal motivo, la producción global de CS₂ descendió de 1,3 de millones de toneladas en 1979 a 0,9 de millones de toneladas en 1990.

Tal y como se muestra en la Tabla 7.13, hay cuatro productores de disulfuro de carbono (1997) en Europa con una capacidad total que ronda las 350 kt anuales [88, UBA - Alemania, 2004]:

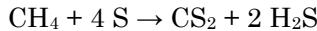
Ubicación (País)	Capacidad en toneladas al año
Colonia (DE)	85.000
Barcelona (ES)	40.000
St. Clair du Rhône (FR)	110.000
Staszow (PL)	110.000

Tabla 7.13: Productores europeos y capacidad de producción de disulfuro de carbono [88, UBA - Alemania, 2004]

No hay datos recientes sobre la producción de CS₂ en Rumania y Bulgaria.

7.3.2 Procesos industriales empleados

El proceso moderno para la producción de disulfuro de carbono es el proceso del metano. Se basa en la reacción de azufre con gas natural a temperaturas entre 500 y 700 °C bajo una presión de 4 a 9 bares. La reacción se acelera mediante un catalizador sólido.



El disulfuro de carbono se separa de la mezcla por enfriamiento y condensación, se purifica mediante doble destilación y se lava con hidróxido de sodio. El sulfuro de hidrógeno se purifica mediante absorción con petróleo y se dirige a la unidad de proceso Claus para la recuperación de azufre elemental (consúltense el BREF sobre Refinerías de petróleo y gas). Fuera de Europa occidental, se puede emplear carbón como materia prima para la producción de disulfuro de carbono.

En la Figura 7.3 se observa un diagrama de flujo de la producción de disulfuro de carbono en Colonia, Alemania.

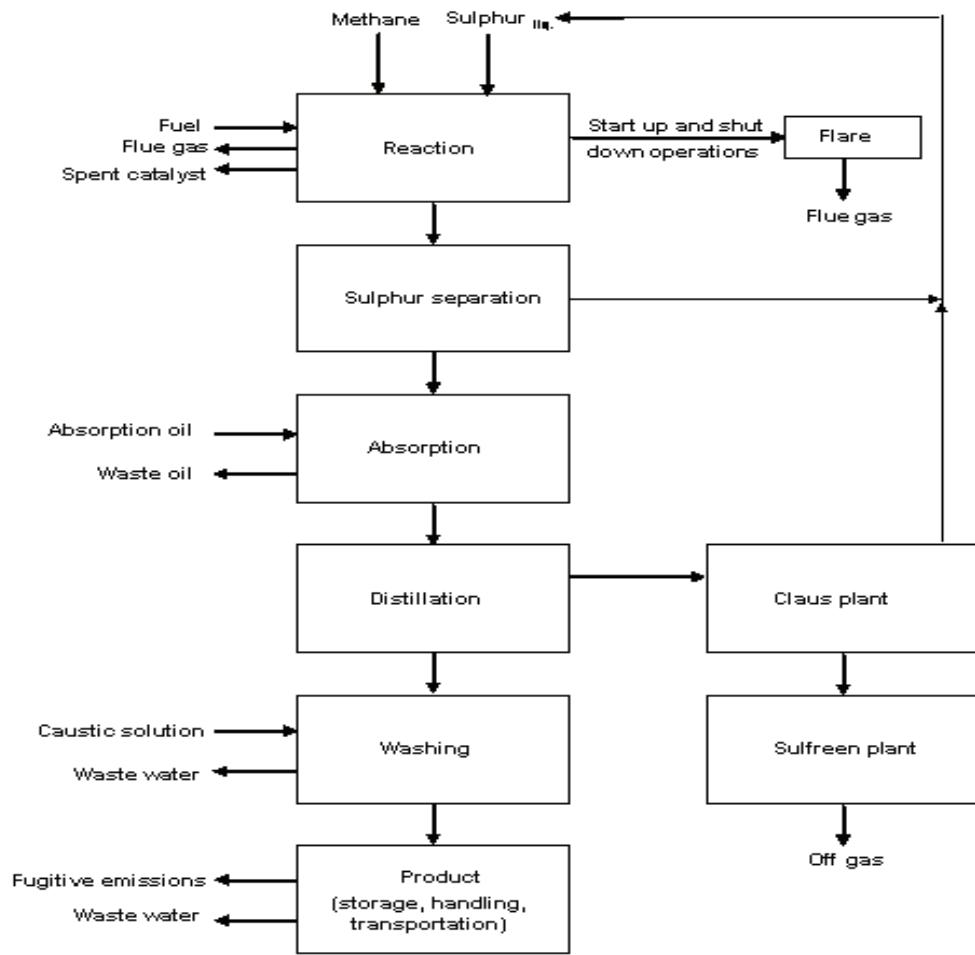


Figura 7.3: Diagrama de flujo de la producción de disulfuro de carbono en una instalación de CS₂ en Colonia, Alemania [88, UBA - Alemania, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.3.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.3.3.1 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

La producción de disulfuro de carbono se realiza en un sistema de reactor cerrado. Las emisiones se pueden producir en fuentes fugitivas como conectores, vál-

vulas, bridas y bombas, en antorchas durante los procedimientos de arranque y parada y en las instalaciones de almacenamiento y transporte.

Por razones de seguridad, el espacio de aire por encima del disulfuro de carbono, en los tanques de almacenamiento, se rellena siempre con agua o nitrógeno. En caso de taponar con agua, no se puede alcanzar el equilibrio del vapor en los recipientes que se han de llenar y se producen emisiones por el gas residual sustituido que se lava con aceite mineral. Se originan emisiones adicionales en los tanques de almacenamiento del agua utilizada como taponamiento para el producto. En el caso del almacenamiento de CS₂ taponado con nitrógeno, las emisiones fugitivas se producen por la ventilación del tanque.

Las emisiones de disulfuro de carbono en la instalación alemana de Colonia en 1991 fueron [88, UBA - Alemania, 2004]:

- | | |
|---|---|
| • fuentes difusas y antorchas: | 540 kg al año |
| • gas residual por el llenado (vapor): | 35 kg al año |
| • emisiones generadas por el almacenamiento (agua): | 400 kg al año |
| • emisiones totales: | 975 kg al año |
| • emisiones específicas: | 12 g/tonelada de CS ₂ producida. |

Una fuente adicional de emisiones es el proceso Claus para la recuperación de azufre. Estas emisiones son fundamentalmente N₂, CO₂, NO_x, H₂O, COS y H₂S. La concentración de compuestos de azufre en el gas residual después de la unidad Claus y el tratamiento adicional de gas residual (instalación Sulfreeen) es inferior a 5 %. Si se utiliza el tratamiento de gas residual adecuado con la incineración completa del gas residual, se pueden alcanzar emisiones específicas de menos de 8 kg de SO₂/tonelada de CS₂ [88, UBA - Alemania, 2004].

7.3.3.2 VERTIDOS AL AGUA

Las aguas residuales se originan lavando el producto para eliminar el sulfuro de hidrógeno y en el tanque de agua de rebose en caso de almacenamiento taponado. En la instalación de CS₂ en Colonia, se generan aproximadamente 1920 m³ de aguas residuales al año por el lavado del producto y aproximadamente 10000 m³ de aguas residuales al año por el rebosamiento de los tanques de almacenamiento [88, UBA - Alemania, 2004]. Las concentraciones y las cargas no están disponibles ya que el agua se trata en una instalación central de tratamiento de aguas residuales.

7.3.3.3 Residuos sólidos

En este proceso se generan dos tipos de residuos:

- catalizador gastado, después de una vida útil regular de dos a tres años en condiciones óptimas.
- aceite de absorción de la purificación del gas de sulfuro de hidrógeno a partir del disulfuro de carbono. En la instalación de CS₂ en Colonia asciende a 50 toneladas al año [88, UBA - Alemania, 2004].

7.3.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.3.4.1 MEDIDAS DE PREVENCIÓN APLICADAS PARA REDUCIR LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Descripción

Dado que las emisiones de la antorcha todavía contribuyen de forma significativa a las emisiones totales, se debería minimizar el número de arranques y paradas mediante un funcionamiento adecuado de la instalación y mediante un plan de producción bien programado. Las emisiones fugitivas se pueden minimizar a 10⁻⁴ mg/s.m³ con la instalación de sellos de brida de gran calidad y conectores con fuelles metálicos. Las bombas sin sello de eje son técnicamente estancas.

Las emisiones causadas por la evaporación de CS₂, desde el tanque de rebose de agua, y de los procesos de llenado son específicos de los tanques de almacenamiento taponados con agua. Estas emisiones se pueden reducir cubriendo la superficie del agua con bolas de flotación. El vapor desplazado desde la cámara de aire de los recipientes se puede atrapar y dirigir hasta la instalación encargada del tratamiento. Una opción para el tratamiento es su absorción en aceite mineral, que permite concentraciones residuales de CS₂ de aproximadamente 500 mg/m³ en el gas residual. Otras opciones para el tratamiento de gas residual incluyen la condensación criogénica de CS₂ o la oxidación térmica del gas residual. También se puede almacenar el producto en tanques fijos abovedados. Es posible el equilibrio del vapor con recipientes de transporte y sólo se liberan las emisiones fugitivas de la respiración del tanque. Uno de los métodos descritos para el almacenamiento de productos presenta una serie de ventajas en materia de seguridad (almacenamiento taponado con agua) mientras que el otro (tanques fijos abovedados) causa menos emisiones a la atmósfera. Aparentemente no hay ninguna opción preferida.

El gas residual del proceso Claus contiene aún grandes cantidades de SO₂ y H₂S. Por tanto, se requiere un tratamiento de gas residual, por ej., el proceso Sulfreen o el proceso Scot. A la hora de aplicar uno de estos procesos, se puede incrementar el factor de conversión de 98,5 a 99,9%. El gas de cola contiene cantidades de COS y H₂S. Tras la incineración del gas residual, se conserva una concentración de azufre sulfídico inferior a 3 mg/m³.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones gaseosas de los vapores de CS₂, SO₂, H₂S y COS emitidos por el proceso, así como la minimización de las emisiones a la atmósfera de los productos de combustión generados durante el quemado de los gases residuales de la instalación de CS₂.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Basándose en la experiencia industrial recabada para la instalación de disulfuro de carbono en Colonia, Alemania, éstas son las principales medidas operativas que se han de aplicar en la producción de CS₂ a fin de reducir las emisiones a la atmósfera [88, UBA - Alemania, 2004]:

- minimizar el número de arranques y paradas;
- utilizar conectores altamente estancos, sellos de brida y bombas sin sello de eje para evitar emisiones difusas;
- cubrir la superficie del agua en los tanques de almacenamiento de agua cuando se lleva a cabo el almacenamiento del producto con un taponado de agua;
- capturar y tratar el aire reemplazado durante el llenado de los recipientes cuando el almacenamiento del producto se realice con un taponado de agua;
- utilizar sistemas de equilibrio de vapor, tanques pintados de blanco y válvulas de seguridad para alta y baja presión cuando los tanques fijos abovedados se utilicen para el almacenamiento del producto;
- instalar un sistema de tratamiento de alto rendimiento para el gas residual del proceso Claus, que permita alcanzar un índice de conversión por encima del 99,8%, y, en el caso de instalaciones ya existentes, por encima del 99,5%.

Una vez aplicadas las medidas indicadas más arriba, se pueden lograr emisiones específicas a la atmósfera de tan sólo 12 g de CS₂ por una tonelada de disulfuro de carbono producida.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen CS₂ mediante el proceso del metano (consúltese la Sección 7.5.2).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La creciente seguridad en el funcionamiento de las instalaciones de CS₂ y un menor impacto de la producción de CS₂ en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de disulfuro de carbono en Colonia, Alemania.

Documentación de referencia

[88, UBA - Alemania, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

Para más información sobre las técnicas aplicadas y las emisiones resultantes del proceso Claus consultese el BREF sobre Refinerías de petróleo y gas.

7.3.4.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Descripción

Las aguas residuales del lavado alcalino del disulfuro de carbono contienen sulfuro de sodio, que se puede oxidar con H₂O₂.

Debido a su contenido en disulfuro de carbono, se debe extraer por arrastre de vapor el rebosamiento de agua del almacenamiento. La extracción por vapor se puede realizar empleando una bomba de elevación por aire comprimido. El gas residual resultante se puede llevar a una oxidación térmica de CS₂ antes de su emisión.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción del contenido de Na₂S y de CS₂ en las aguas residuales vertidas desde la instalación de CS₂.

Efectos cruzados

La oxidación del sulfuro de sodio con peróxido de hidrógeno producirá sulfitos/sulfatos de sodio que son menos perjudiciales para el medio acuático. En cambio, la extracción por vapor del disulfuro de carbono y su oxidación térmica generan productos de combustión gaseosa (CO₂ y SO₂).

Datos operativos

No se han aportado datos operativos detallados con respecto a la oxidación de sulfuro de sodio y a la extracción por vapor del disulfuro de carbono.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen CS₂ mediante el procedimiento del metano (véase la Sección 7.5.2).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Un menor impacto de la producción de CS₂ en el medio acuático.

Ejemplo de plantas

La planta de disulfuro de carbono en Colonia, Alemania.

Documentación de referencia

[88, UBA - Alemania, 2004].

7.3.4.3 RESIDUOS

Descripción

La vida útil del catalizador se amplía para evitar la generación de residuos sólidos. Esto se logra reduciendo la temperatura en el reactor y minimizando cualquier reacción secundaria. Dado que el carbono resultante de la pirólisis podría bloquear el catalizador, se prefiere el uso del gas natural con un contenido elevado de metano y un bajo contenido de otros hidrocarbonos. Es esencial una operación adecuada de la reacción. Se debería aplicar el reciclado de aceite mineral utilizado para la absorción de vapores de CS₂.

Ventajas medioambientales logradas

Una vida útil ampliada del catalizador utilizado para la reacción permitirá reducir los residuos sólidos. Con el reciclado del aceite mineral se logrará la reducción de los residuos generados.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Minimización de los residuos incrementando la vida útil del catalizador (optimización del catalizador, la calidad del gas y las condiciones del proceso).

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen CS₂ mediante el procedimiento del metano (véase la Sección 7.5.2).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Mayor funcionalidad de la instalación, menores costes de producción del disulfuro de carbono y protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de disulfuro de carbono en Colonia, Alemania.

Documentación de referencia

[88, UBA - Alemania, 2004].

7.3.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de disulfuro de carbono

Para la información general sobre cómo entender la sección MTD y sus contenidos, véase la Sección 7.1.5.

El disulfuro de carbono se produce en la Unión Europea mediante el procedimiento del metano basado en la reacción catalizada, a elevada temperatura, del azufre con gas natural. Una vez que se separa de la mezcla gaseosa, el CS₂ se purifica mediante la destilación y se lava con hidróxido de sodio.

El sulfuro de hidrógeno derivado se purifica y se convierte en azufre elemental utilizando el proceso Claus.

Para la producción de disulfuro de carbono por el procedimiento del metano, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de disulfuro de carbono a la atmósfera, por debajo de 12 g de CS₂ por tonelada del producto CS₂ final, aplicando las medidas preventivas para reducir las emisiones a la atmósfera (véanse las Secciones 7.3.4.1 y 7.3.4.1), incluyendo:

- minimizar el número de arranques y paradas de la instalación;
- utilizar conectores altamente estancos, sellos de brida y bombas sin sello de eje para impedir emisiones difusas;
- cubrir la superficie del agua en los tanques de almacenamiento de agua cuando se lleva a cabo el almacenamiento del producto con un taponado de agua;

- capturar y tratar el aire reemplazado durante el llenado de los recipientes cuando el almacenamiento del producto se realice con un taponado de agua;
 - utilizar sistemas de equilibrio de vapor, tanques pintados de blanco y válvulas de seguridad para alta y baja presión cuando se utilicen los tanques fijos abovedados para el almacenamiento del producto.
2. Mantener una elevado índice de conversión de los compuestos de azufre (SO_2 y H_2S), pasando del gas residual del proceso Claus a azufre elemental superior al 99,8% y, en el caso de instalaciones ya existentes, superior al 99,5%. Esto se puede lograr instalando un sistema de tratamiento de gas residual de alto rendimiento, seguido de la incineración del gas residual para lograr una concentración final de compuestos sulfídicos por debajo de 3 mg S/ Nm^3 del gas de salida (véanse las Secciones 7.3.4.1 y 7.3.4.1).
 3. Tratar las aguas residuales, que se originan del lavado alcalino del producto de CS_2 y que contienen sulfuro de sodio (Na_2S), mediante la oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para obtener sulfitos y sulfatos de sodio y así reducir el impacto de las aguas residuales vertidas en el medio acuático – véase la Sección 7.3.4.2.
 4. Tratar las aguas residuales (que se originan de los reboses en el almacenamiento de CS_2) mediante extracción por vapor, seguido de una oxidación térmica del CS_2 incluido en el gas residual resultante, a fin de reducir el impacto de las aguas residuales vertidas en el medio acuático – véase la Sección 7.3.4.2.
 5. Minimizar los residuos sólidos al suelo incrementando la vida útil del catalizador (optimización del catalizador, la calidad del gas y las condiciones del proceso) y reciclar el aceite mineral utilizado para la absorción de vapores de CS_2 – véase la Sección 7.3.4.23

7.4 Cloruro ferroso

7.4.1 Información general

7.4.1.1 INTRODUCCIÓN – CLORURO FERROSO (FeCl_2)

De todos los haluros de hierro, en el presente documento únicamente se contempla el cloruro ferroso (cloruro de hierro II) dado que su producción está directamente relacionada con la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro – véase la Sección 3.2. Para obtener información sobre el cloruro férrico consultese el documento “Información complementaria presentada durante

el intercambio de información sobre la industria de los productos LVIC-S” al que se puede acceder a través de la página web de la Oficina Europea para la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB), así como el BREF sobre la Industria de Procesos de Metales Férreos (FMP). Para la descripción de otros procesos de producción del cloruro ferroso, consúltese el BREF sobre la Industria de Procesos de Metales Férreos (FMP).

El cloruro ferroso, es decir, el cloruro de hierro (II) FeCl_2 , se presenta en forma anhidra así como en distintas formas hidratadas, $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Se puede obtener cloruro ferroso anhidro pasando un flujo de cloruro de hidrógeno seco HCl por encima de metal calentado.

Las formas hidratadas se pueden obtener utilizando ácido clorhídrico diluido. El ataque químico del acero con ácido clorhídrico permite obtener grandes cantidades de cloruro ferroso [87, Ullmann's, 2001].

También se obtiene una solución de cloruro ferroso en forma de subproducto a partir del procedimiento del cloruro para la producción de dióxido de titanio (consúltense la Sección 3.2.2.4). El resto de esta sección únicamente hace referencia a la producción de cloruro ferroso (FeCl_2) integrada en la producción de TiO_2 mediante el procedimiento del cloruro [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.1.2 INFORMACIÓN DE FONDO SOBRE EL CLORURO FERROSO (FeCl_2)

Nombre de producto: cloruro ferroso

Fórmula química: FeCl_2

Número CAS : 7758-94-3

El cloruro ferroso – cloruro de hierro (II) FeCl_2 – es una sal de hierro muy común. En la Tabla 7.14 a continuación se presentan sus principales usos.

Uso	Aplicación
Tratamiento de agua	Como coagulante bien directamente o tras la conversión a un compuesto de hierro (III)
Reducción de H_2S	Como aditivo para redes de alcantarillado municipales para reducir el olor del H_2S
Pigmento	Como materia prima para su aplicación en la producción de pigmentos de óxido de hierro
Inmovilización de tierra	Inmovilización de los elementos As, Cr, V y Cd en la tierra

Tabla 7.14: Principales usos del cloruro ferroso
[90, CEFIC-INCOPA, 2004]

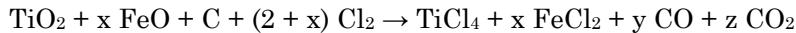
La producción de cloruro ferroso forma parte integral de la producción del dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro que se basa en el hierro que contiene el dióxido de titanio como materia prima (véase la Sección 3.2.2.4). Con la venta de cloruro ferroso se consigue una aplicación íntegra de esta materia prima.

El mercado del cloruro ferroso debe ir en consonancia con el mercado del TiO₂, lo que no siempre es el caso. Esto obliga a producir para satisfacer la demanda del mercado y, en consecuencia, provoca precios generales bajos. Los precios bajos por término medio impiden que exista una competencia significativa del cloruro ferroso como residuo de la industria del acero.

La capacidad europea del cloruro ferroso se estima en 250.000 toneladas, de las cuales cerca de 80.000 toneladas se producen en la industria del acero.

7.4.2 Descripción del proceso

Los cloruros de hierro se forman directamente a partir de la cloración de minerales de hierro/titanio, en presencia de carbono como agente reductor, tal y como se exige en el proceso de producción de dióxido de titanio por la ruta del cloruro.



Con la producción de dióxido de titanio se pueden recuperar como mínimo 940 kg de solución de FeCl₂ al 20% por tonelada de pigmento de TiO₂ producida [42, UBA-Alemania, 2001].

El polvo del cloruro de hierro se separa de los gases del proceso de producción en un ciclón y se vuelve a formar una suspensión en un ácido clorhídrico débil. Dependiendo del contenido de hierro en la materia prima utilizada, se puede procesar una solución de cloruro ferroso comercializable; de lo contrario, el material se debe neutralizar y eliminar. En el caso de un elevado contenido de hierro, el polvo de carbono, que también se separa en el ciclón, tiene que eliminarse en una fase de filtración y tratarse posteriormente para su venta.

Dependiendo de los requisitos del cliente, el contenido de los cometiales (metales pesados como oligoelementos) en la solución de cloruro ferroso se puede ajustar mediante precipitación selectiva, es decir, los metales se precipitan como hidróxidos o sulfuros y, posteriormente, se eliminan de la solución de cloruro ferroso y se llevan al vertedero.

En la Figura 7.4 se muestra el diagrama de flujo del proceso para la producción de cloruro ferroso vinculado a las etapas iniciales de la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro.

La posibilidad de producir una solución de cloruro ferroso comercializable está relacionada con la concentración de hierro de la ilmenita utilizada en la producción de dióxido de titanio. Para procesar un cloruro ferroso comercializable, la proporción de Fe:Ti en el mineral tiene que ser de <1:7,5. Para la producción de los pigmentos de dióxido de titanio, se utiliza el mineral con un contenido en hierro de >10,5%, dependiendo de la tecnología de cloración.

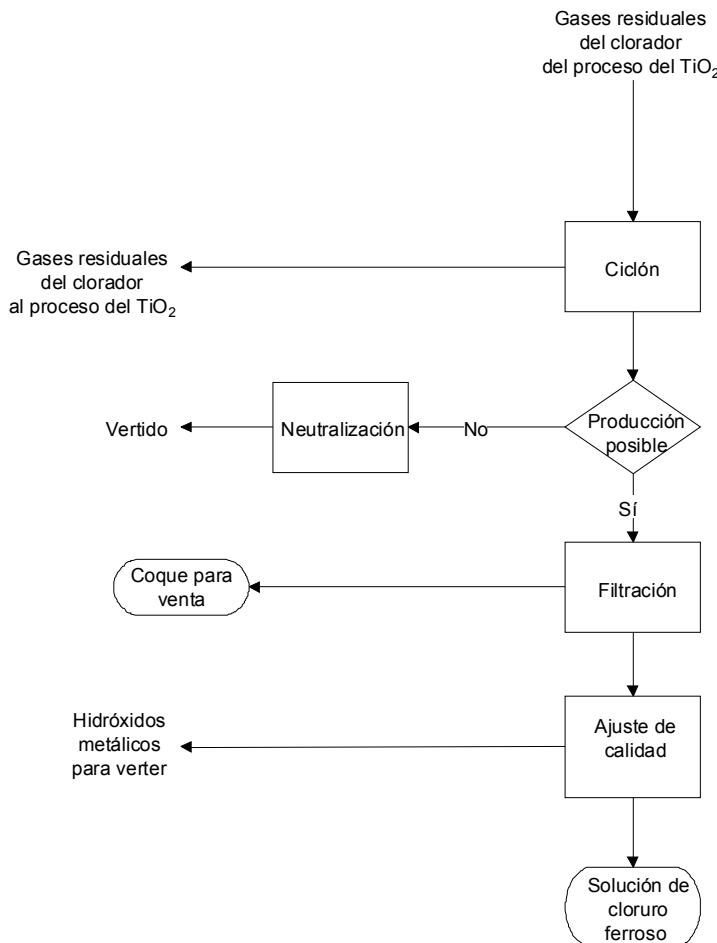


Figura 7.4: Diagrama de flujo del proceso para la producción del cloruro ferroso [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

7.4.3 Consumo actual y niveles de emisión

Los valores de consumo y emisiones típicos para la producción de cloruro ferroso se indican en la Tabla 7.15.

Materias primas y consumo de energía	
Consumo de HCl en m ³ /t de producto	0,007
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,12
Emisiones a la atmósfera	
Químicas	Emisión en kg/t de producto
Ninguna	N. d.
Vertidos al agua	
Químicos	Emisión en kg/t de producto
Ninguno	N. d.
Residuos al suelo	
Químicos	Residuo en kg/t de producto
Torta de filtro	N. d.
Hidróxidos de metal	160 kg/t de solución purificada de FeCl ₂

Tabla 7.15: Valores de consumo y emisiones típicos para la producción de cloruro ferroso [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Las emisiones indirectas son aplicables en lo que respecta al consumo de energía. Sin embargo, el consumo de energía se incluye en las cifras señaladas en la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del cloruro (consúltese el Capítulo 3). No hay diferencias significativas en el consumo de energía entre los distintos equipos de filtración utilizados [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.4.4.1 PRODUCCIÓN DE FECL₂ INTEGRADA EN LA PRODUCCIÓN DEL TiO₂

Descripción

El gas residual del clorador de la planta de TiO₂, que es el principal flujo del proceso de producción del TiO₂ mediante el procedimiento del cloruro, es la materia prima para la producción de cloruro ferroso. Tras la separación del polvo del cloruro de hierro en un ciclón, el gas se recicla para la producción del TiO₂. El

polvo del cloruro de hierro se vuelve a formar en un ácido clorhídrico débil. Dependiendo del contenido de hierro en la materia prima utilizada, se puede procesar una solución de cloruro ferroso comercializable; de lo contrario, el material tiene que neutralizarse y eliminarse posteriormente. En el caso de un contenido elevado de hierro, el polvo de carbono, que también se separa en el ciclón, debe eliminarse en una fase de filtración y tratarse posteriormente para su venta.

A parte de los residuos vertidos al suelo, que son fundamentalmente hidróxidos de metal para relleno de tierras (consúltese la Figura 7.4), no existen emisiones directas del equipo de filtración, neutralización y extracción utilizado en la producción de la solución de cloruro ferroso.

Ventajas medioambientales logradas

La producción de cloruro ferroso es un proceso benigno para el medio ambiente. El procesamiento a productos comercializables de los cloruros de metal y del coque en las fases finales del ciclón tiene un beneficio medioambiental positivo dado que cada tonelada producida y utilizada reduce la necesidad de un posterior tratamiento del principal efluente de la planta de TiO_2 .

Efectos cruzados

Para procesar un cloruro ferroso comercializable, la proporción de Fe:Ti en la ilmenita debe ser de <1:7.5. De lo contrario, el material debe neutralizarse y llevarse al vertedero (véase la Figura 7.4).

Datos operativos

No se han aportado datos detallados.

Aplicabilidad

Aplicable sólo a las instalaciones de FeCl_2 integradas en las plantas de TiO_2 basadas en el procedimiento del cloruro.

Economía

No se han aportado datos. Sin embargo, cabe señalar que la maximización de las ventas y la distribución del cloruro ferroso forman parte esencial del sistema de gestión medioambiental de la fábrica.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente. La gama ampliada de productos comercializables, asociada directamente a la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro.

Ejemplo de plantas

La planta de cloruro ferroso integrada en la instalación de TiO_2 basada en el proceso de cloruro en Leverkusen, Alemania (véase la Tabla 3.6).

Documentación de referencia

[90, CEFIC-INCOPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.4.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de cloruro ferroso

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Tal y como se indicó anteriormente en el presente documento, el cloruro ferroso anhidro y la solución de cloruro ferroso se pueden producir utilizando distintos procedimientos. No obstante, basándose en la información presentada, las conclusiones de las MTD hacen referencia sólo a la producción de la solución de FeCl₂ integrada en la producción del TiO₂ mediante el proceso de cloruro – véanse las Secciones 3.2.4.3 y 7.4.

Para la producción de la solución de cloruro ferroso integrada en la producción del TiO₂ mediante el proceso de cloruro, una MTD debe:

1. Eliminar el polvo de FeCl₂ del gas residual de clorador (reciclado en la planta de TiO₂) y recuperar al menos 940 kg de solución de FeCl₂ al 20% por tonelada de TiO₂ producida, utilizando y optimizando la secuencia de las siguientes técnicas (véanse las Secciones 7.4.2, 7.4.3 y 7.4.4.1):
 - separación del polvo de FeCl₂ en un ciclón;
 - formación de suspensión del polvo de FeCl₂ en un ácido clorhídrico débil;
 - filtración de la suspensión de FeCl₂;
 - ajuste del contenido de metales pesados en la solución de FeCl₂ mediante precipitación selectiva (aprox. 160 kg de hidróxidos de metal por tonelada de solución purificada de FeCl₂ que se ha de llevar al vertedero).
2. Eliminar el polvo de carbono de la suspensión de FeCl₂ mediante filtración y tratarlo posteriormente para obtener un producto de coque comercializable (véanse las Secciones 7.4.2 y 7.4.4.1).

7.5 Caparrosa y productos relacionados

La información que se aborda en esta sección hace referencia a la producción de sales de hierro, que son coproductos en la producción de dióxido de titanio. Todas estas sustancias químicas se derivan o están relacionadas con la “caparrosa”,

que es el nombre común para el sulfato ferroso heptahidratado que se origina a partir de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato.

7.5.1 Sulfato ferroso heptahidratado

7.5.1.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto : Sulfato ferroso
Número CAS : 7782-63-0 (heptahidrato), 7720-78-7 (general)

El sulfato ferroso heptahidratado (caparrosa) es una sal de hierro muy común. En la Tabla 7.16, se muestran sus principales usos.

Uso	Aplicación
Tratamiento de agua	Como coagulante ya sea directamente o tras la conversión a un compuesto de hierro (III)
Agricultura/horticultura	Prevención de la clorosis férica en plantas cultivadas en suelos con deficiencia de Fe. Control del musgo.
Pigmento	Como materia prima para la producción de pigmentos de óxido de hierro
Reducción Cr(VI)	Tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6 ⁺ al 3 ⁺ evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios

Tabla 7.16: Principales usos del sulfato ferroso heptahidratado (caparrosa)

La producción de caparrosa forma parte integral del proceso de producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato y con ilmenita como materia prima [59, CEFIC-TDMA, 2004]. La venta de la caparrosa permite la utilización íntegra de este recurso. El mercado de caparrosa debe ir en consonancia con el mercado del TiO₂, lo que no siempre es el caso. Esto obliga a almacenar el producto y provoca precios generalmente bajos. Los precios bajos, por término medio, impiden que exista una competencia significativa de fuera de Europa en el caso del sulfato ferroso heptahidratado.

Los principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado se citan en la Tabla 7.17.

País	Número de emplazamientos	Capacidad (toneladas al año)
Reino Unido	1	95.000
España	1	170.000
Alemania	2	370.000
Noruega	1	108.000
Francia	1	50.000
Finlandia	1	268.000
República Checa	1	70.000
Polonia	1	90.000
Total	9	1.221.000

Tabla 7.17: Principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Los sulfatos de hierro se forman directamente a partir de la digestión de minerales de hierro/titanio mezclados con ácido sulfúrico, tal y como se requiere en el proceso de producción de dióxido de titanio por la ruta del sulfato.



El sulfato de hierro se separa de los licores del proceso de producción, mediante concentración y enfriamiento, lo que provoca la cristalización del sulfato ferroso heptahidratado. Este producto se puede extraer normalmente mediante espesamiento y eliminación con centrifugadora. El producto cristalizado se puede lavar con agua o ácido para producir la calidad deseada. El producto contiene una pequeña cantidad de humedad libre y se puede denominar “cristal húmedo”. En algunos mercados el producto se puede secar para eliminar la humedad libre y así mejorar las propiedades de manipulación o bien se puede secar de nuevo para producir el producto en forma de monohidrato. En cualquier programa de producción determinado, la proporción de hierro disponible que se elimina viene determinada por el mercado y se controla de acuerdo con las propiedades del licor del proceso. Si se elimina demasiada caparrosa del licor del proceso, se puede perder el control del proceso de hidrólisis que producen las cristalitas del TiO_2 . Esta inestabilidad puede reducir significativamente la calidad del pigmento final del TiO_2 .

El diagrama de flujo del proceso de producción de caparrosa se indica en la Figura 7.5.

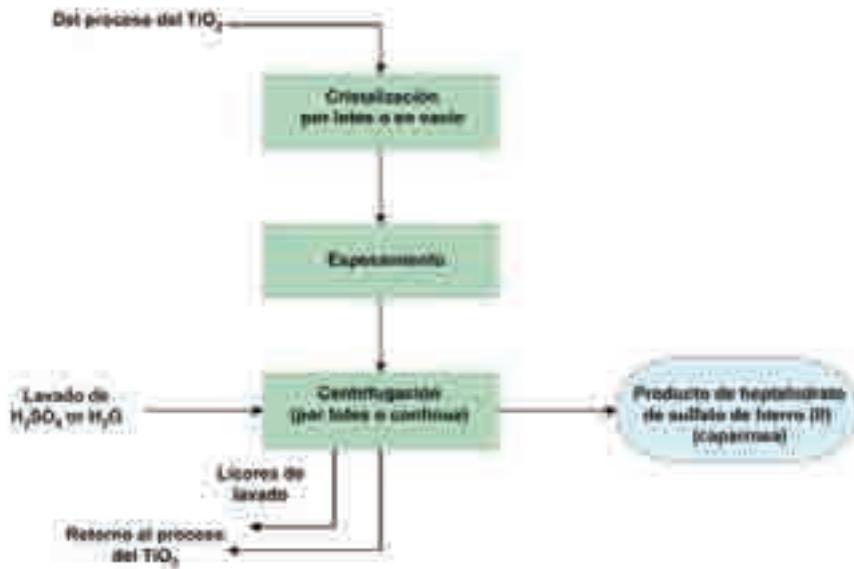


Figura 7.5: Diagrama de flujo del proceso – producción de caparrosa [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.1.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

Los valores de consumo y emisiones típicos para la producción de caparrosa se indican en la Tabla 7.18.

Energía y consumo de agua	
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,1 – 0,6
Consumo de agua en m ³ /t de producto	2,0 (20 – 30 para enfriamiento de un solo paso)
Emisiones a la atmósfera	
Químicas	Emisiones en kg/t de producto
Ninguna	N. d.
Vertidos al agua	
Químicos	Emisiones en kg/t de producto
Ninguno	N. d.
Residuos al suelo	
Químicos	Residuos en kg/t de producto
Ninguno	N. d.

Tabla 7.18: Valores de consumo y emisiones típicos para la producción de caparrosa [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Se pueden aplicar emisiones indirectas relacionadas con el consumo de energía. No obstante, este consumo de energía se incluye en las cifras señaladas en la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato (véase la Sección 3.3.3).

7.5.1.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

Dado que no hay emisiones directas derivadas del proceso de producción del sulfato ferroso heptahidratado, el equipo de cristalización y de extracción utilizado no se considera esencial en lo referente a las MTD.

7.5.1.4.1 *Producción de caparrosa integrada en la producción del TiO₂*

Descripción

No hay emisiones directas derivadas de la producción de sulfato ferroso que vayan asociadas a la producción de dióxido de titanio, mediante la ruta del sulfato, ni tampoco se liberan residuos líquidos o sólidos desde el equipo utilizado para la cristalización y la extracción de caparrosa (centrifugadora). La alimentación de materias primas constituye el flujo principal del proceso de la producción del TiO₂ o el licor madre de la hidrólisis. El licor de filtrado, que se obtiene tras la extracción del sulfato ferroso, se recicla en el proceso de producción del TiO₂ o en la planta de reconcentración de ácido para el tratamiento y reciclado. Del mismo modo, los licores de lavado para el producto se reciclan de nuevo en el proceso de producción del TiO₂ (véase la Figura 7.5 más arriba).

La cantidad de caparrosa producida está relacionada con la concentración de hierro del mineral de titanio/hierro mezclado que se emplea en el proceso de producción de dióxido de titanio, con el nivel de oxidación del mineral ya que se puede añadir más hierro para reducir los licores digeridos y con la eficiencia de la cristalización y la extracción. En los procesos de producción de dióxido de titanio que también tienen instalaciones de reconcentración de ácidos, existe la posibilidad de ajustar la proporción entre sulfato ferroso heptahidratado y sulfato ferroso monohidratado/sales del filtro dependiendo de la demanda del mercado.

Ventajas medioambientales logradas

La producción de caparrosa es un proceso benigno para el medio ambiente y la caparrosa presenta una ventaja positiva, desde el punto de vista medioambiental, dado que por cada tonelada producida y utilizada se reduce la necesidad de un tratamiento posterior del principal efluente de la planta de TiO₂.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Los niveles de producción ascienden hasta 4,5 toneladas de caparrosa por tonelada del TiO₂ producida (depende parcialmente del contenido de hierro del mineral).

Aplicabilidad

Aplicable sólo a las instalaciones de caparrosa integradas en las plantas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos. No obstante, cabe señalar que la maximización de las ventas y la distribución de la caparrosa forman parte esencial del sistema de gestión medioambiental de la fábrica.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente. La reducción del impacto en el medio ambiente también se desprende de los requisitos de la Directiva de armonización del TiO₂ [21, El Consejo de la UE, 1992].

La gama ampliada de productos comercializables directamente asociados con la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del sulfato.

Ejemplo de plantas

La planta de caparrosa en Pori, Finlandia, asociada a la planta de TiO₂ basada en el procedimiento del sulfato

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.1.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA PRODUCCIÓN DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO (FeSO₄.7H₂O)

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O), una MTD debe:

Minimizar el impacto de los efluentes vertidos desde la planta de TiO₂ en el medio ambiente integrando y optimizando el proceso de producción del TiO₂ basado en la ruta del sulfato con el proceso para la producción del sulfato ferroso hep-

tahidratado comercializable (caparrosa). Dependiendo del contenido de hierro en la ilmenita, la extracción de caparrosa y los niveles de utilización pueden ascender hasta 4,5 toneladas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por tonelada de TiO_2 producida (véase la Sección 7.5.1.4.1).

7.5.2 Sulfato ferroso monohidratado

7.5.2.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto: Sulfato ferroso

Número CAS. : 17375-41-6 (monohidrato), 7720-78-7 (general)

Si se incrementa la concentración de hierro o de ácido de la solución de tal forma que el agua disponible disminuya, el sulfato ferroso cristalizará en forma de monohidrato antes que en forma de heptahidrato [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Estas condiciones tienen lugar en sistemas de reciclado de ácidos para el proceso de dióxido de titanio por la ruta del sulfato donde el ácido recuperado del proceso se concentra mediante calentamiento y evaporación a fin de recuperar los valores ácidos. Por tanto, el sulfato ferroso monohidratado se puede denominar sal del filtro por el reciclado de ácido. Este producto tiene normalmente un contenido de Fe inferior al monohidrato producido por el secado de caparrosa, lo que permite diferentes usos, tal y como se observa en la Tabla 7.19 que se muestra a continuación:

Producto	Uso	Aplicación
Sulfato ferroso monohidratado a partir del reciclado de ácidos	Agricultura, reducción de Cr(VI)	Materia prima para la producción de fertilizantes o compost. Tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6 ⁺ al 3 ⁺ evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios

Tabla 7.19: Principales usos del sulfato ferroso monohidratado

Los principales productores europeos se citan en la Tabla 7.20.

País	Número de emplazamientos	Capacidad toneladas al año
España	1	100.000
Alemania	1	50.000
Francia	1	100.000
Total	3	250.000

Tabla 7.20: Principales productores europeos de sulfato ferroso monohidratado (excluyendo la producción del TiO_2) [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El sulfato ferroso monohidratado precipitado se extrae de los licores ácidos mediante filtración. Esto puede ser un proceso multietapa con más fases que simplemente la concentración y la filtración del producto. El proceso de reciclado de ácidos se trata en la Sección 3.3.2.10.1 del presente documento.

El diagrama de flujo del proceso de la producción de sulfato ferroso monohidratado del reciclado de ácidos se indica en la Figura 7.6.

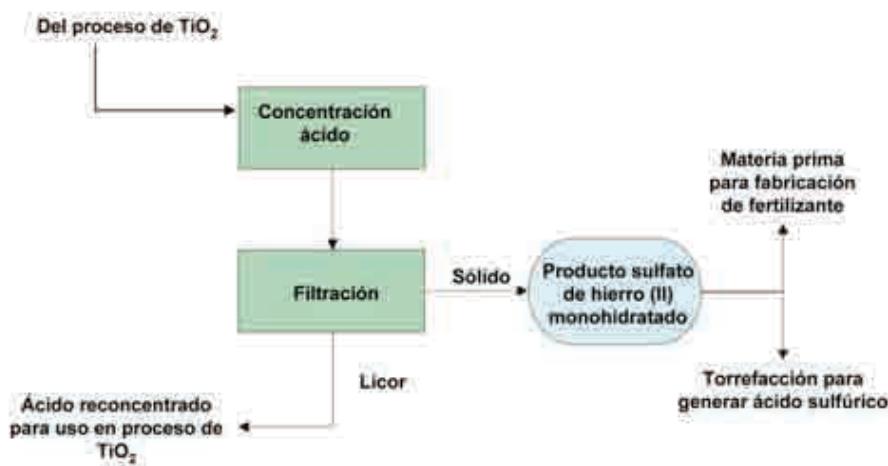


Figura 7.6: Diagrama de flujo del proceso – producción de sulfato ferroso monohidratado [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

Los valores de consumo y emisiones típicos para la producción de sulfato ferroso monohidratado se indican en la Tabla 7.21.

Energía y consumo de agua	
Consumo de energía en GJ/t de producto	6 (para concentración de ácido)
Consumo de agua en m ³ /t de producto	5
Emisiones a la atmósfera	
Químicas	Emisiones en kg/t de producto
Ninguna	N. d.
Vertidos al agua	
Químicos	Emisiones en kg/t de producto
Ninguno	N. d.
Residuos al suelo	
Químicos	Residuos en kg/t de producto
Ninguno	N. d.

Tabla 7.21: Consumo y valores de emisión – producción de sulfato ferroso monohidratado [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.5.2.4.1 *Producción de FeSO₄ monohidratado integrado en la producción del TiO₂*

Descripción

El sulfato ferroso monohidratado precipitado se extrae de los licores ácidos mediante filtración. No hay emisiones directas de la producción de sulfato ferroso monohidratado y el equipo de filtración utilizado no se considera esencial en cuanto al impacto en el medio ambiente (véase la Figura 7.6 más arriba). Para las plantas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato mediante la extracción del sulfato ferroso heptahidratado y mediante el reciclado de ácidos, se puede ajustar el equilibrio de la producción entre monohidrato y heptahidrato de acuerdo con la demanda de mercado. La pureza del producto estará relacionada con el mineral utilizado en el proceso de producción del TiO₂.

Ventajas medioambientales logradas

La producción de sulfato ferroso monohidratado precipitado constituye un proceso benigno para el medio ambiente y presenta una ventaja desde el punto de vista medioambiental dado que por cada tonelada producida y utilizada se reduce la necesidad de un tratamiento posterior del principal efluente de la planta de TiO₂.

Efectos cruzados

Cuando no se dispone de mercado, se puede neutralizar y llevar al vertedero.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados.

Aplicabilidad

Aplicable sólo a instalaciones de sulfato ferroso monohidratado precipitado que están integradas en plantas de TiO₂ basadas en el procedimiento del sulfato.

Economía

No se han aportado datos. No obstante, cabe señalar que la maximización de las ventas y la distribución de la caparrosa forman parte esencial del sistema de gestión medioambiental de la fábrica.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente. La gama ampliada de productos comercializables, directamente asociados a la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato.

Ejemplo de plantas

La planta de sulfato ferroso monohidratado precipitado en Huelva, España (que está asociada a la planta de TiO₂ basada en el procedimiento del sulfato).

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.2.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA FABRICACIÓN DE SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO (FeSO₄.H₂O)

Para obtener información general sobre cómo comprender un capítulo MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de sulfato ferroso monohidratado (FeSO₄.H₂O), una MTD debe:

Integrar y optimizar las operaciones de concentración y filtración del ácido sulfúrico en el proceso de producción del TiO₂ que se basan en el procedimiento del sulfato con el proceso para la producción de sulfato ferroso monohidratado comercializable, extraído de los licores ácidos mediante precipitación y filtración. El equilibrio de producción entre el monohidrato y heptahidrato se puede ajustar de acuerdo con la demanda del mercado (véase la Sección 7.5.2.4.1).

7.5.3 Sulfato ferroso heptahidratado y monohidratado

7.5.3.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto: Sulfato ferroso
 Número CAS: 7782-63-0 (heptahidrato)
 7720-78-7 (general)
 17375-41-6 (monohidrato).

El sulfato ferroso heptahidratado seco y el sulfato ferroso monohidratado se producen mediante el secado de la caparrosa. El secado simple del sulfato ferroso heptahidratado del proceso TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato se utiliza para conseguir un producto heptahidrato seco eliminando la humedad libre o un producto monohidrato eliminando el agua de cristalización [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Estos productos tienen unas propiedades de tratamiento superiores al producto heptahidratado de “cristal húmedo” extraído inicialmente por centrifugadora. En la Tabla 7.22 se muestran los principales usos.

Producto	Uso	Aplicación
Sulfato ferroso heptahidratado seco y sulfato ferroso monohidratado a partir del secado de caparrosa	Alimentos para animales	Adición de hierro en alimentos para animales
	Horticultura	Control de musgo en hierba
	Reducción Cr(VI)	Tratamiento de cemento para reducir todo tipo de cromo del estado de oxidación 6 ⁺ al 3 ⁺ evitando así el riesgo de dermatitis por cromo en los usuarios

Tabla 7.22: Principales usos del sulfato ferroso monohidratado

En la Tabla 7.23 se citan los principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado seco y sulfato ferroso monohidratado a partir del secado de caparrosa.

Existe competencia con el mercado asiático cuya producción tiene lugar en China y Malasia. No obstante, algunos mercados como el de la horticultura son muy estacionales.

País	Número de emplazamientos	Capacidad en toneladas al año
Alemania	1	45.000
Reino Unido	1	14.000
Finlandia	1	98.000
Noruega	1	18.000
República Checa	1	8.000*
Polonia	1	6.000
Total	6	181.000*

*Excluyendo el monohidrato preparado como producto intermedio para el óxido de hierro

Tabla 7.23: Principales productores europeos de sulfato ferroso heptahidratado/sulfato ferroso monohidratado [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.3.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La caparrosa seca y el sulfato ferroso monohidratado se producen por la aplicación directa de calor en el producto heptahidratado de “cristal húmedo”. El nivel de calentamiento /secado determina el producto generado.



Normalmente, esto se podría lograr utilizando un horno de gas rotatorio o un secador de lecho fluidizado. El secado se logra mediante el contacto de los gases calientes con el heptahidrato. Se utilizan temperaturas de flujo de gas de aprox. 40 °C y 100 – 300 °C para eliminar la humedad libre y para obtener monohidrato respectivamente. Las emisiones de polvo se minimizan con sistemas de lavado por vía húmeda o filtros de mangas. El diagrama de flujo del proceso de sulfato ferroso heptahidratado seco y sulfato ferroso monohidratado derivado del secado de caparrosa se muestra en la Figura 7.7.

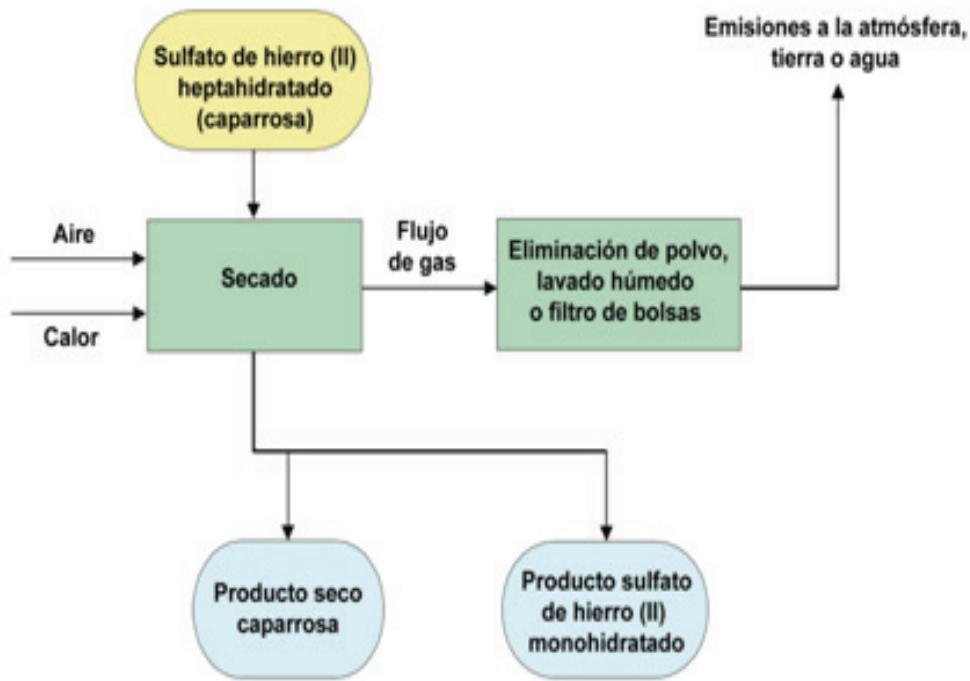


Figura 7.7: Diagrama de flujo del proceso - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seco y $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del secado de caparrosa [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.3.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

Los valores típicos relativos a la producción de sulfato ferroso heptahidratado seco y sulfato ferroso monohidratado derivada del secado de caparrosa se indican en la Tabla 7.24.

Energía y consumo de agua		
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,003 – 0,8 (caparrosa seca) 3,0 – 5,0 (monohidrato)	
Consumo de agua en m ³ /t de producto	0,9 – 2 (lavado por vía húmeda de caparrosa seca/monohidrato)	
Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
SOx	0,06 (caparrosa seca que utiliza gas natural)	<10mg/Nm ³
NOx	0,002 (caparrosa seca)	Sin datos
SOx	<0,008 – 0,8 (monohidrato que utiliza combustible de gas natural)	<1,0 – <150 mg/Nm ³
NOx	0,8 (monohidrato)	<150 mg/Nm ³
Polvo (FeSO ₄ ·H ₂ O)	0,004 – 0,08 (monohidrato y caparrosa seca) – filtros de mangas (*). 0,4 (monohidrato) – lavado por vía húmeda	<30 – <50 mg/m ³ (*)
Vertidos al agua		
Químicas	Emisión g/t de producto	Comentarios
Sales Fe	0,75 (expresado en Fe)	Con lavado por vía húmeda
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo en kg/t de producto	Comentarios
FeSO ₄ ·H ₂ O	8 – 25	
(*) Basado en la información del TDMA – los filtros de mangas no son siempre aplicables debido a la naturaleza física de este polvo		

Tabla 7.24: Consumo y valores de emisión –FeSO₄·7H₂O seco y FeSO₄·H₂O [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.3.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – consultese la Sección 7.1.4

7.5.3.4.1 *Uso de filtros de mangas para la extracción de polvo del aire utilizado en el secado de caparrosa*

Descripción

El tipo de secador empleado en este proceso no se considera crítico en cuanto al impacto medioambiental. El uso de filtros de mangas para la limpieza de gas permite que se recicle la mayor parte del polvo dentro del proceso. No obstante, a veces se utiliza el lavado por vía húmeda.

Ventajas medioambientales logradas

La extracción de polvo del aire empleado en el secado de caparrosa reducirá el impacto de la producción de sulfato ferroso heptahidratado y sulfato ferroso monohidratado en el medio ambiente.

Efectos cruzados

La necesidad de tratar con aguas de lavado en aquellos casos en los que se emplea un sistema húmedo de extracción de polvo.

Datos operativos

Tal y como se indica en la Tabla 7.24.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a las instalaciones que se emplea para el secado de caparrosa al objeto de producir sulfato ferroso heptahidratado y sulfato ferroso monohidratado (véase la figura 7.7 más arriba).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Unidades de sulfato ferroso heptahidratado y sulfato ferroso monohidratado, combinadas con la planta de caparrosa en Pori, Finlandia (todas ellas asociadas a la planta de TiO₂ en este mismo emplazamiento que se basa en el procedimiento del sulfato).

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.3.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA FABRICACIÓN DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO Y MONOHIDRATO

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de sulfato ferroso heptahidratado y monohidratado, una MTD debe:

Reducir las emisiones de polvo a 0,004 – 0,08 kg por tonelada de sulfato ferroso heptahidratado seco y por tonelada de sulfato ferroso monohidratado, utilizando

filtros de mangas para la limpieza de gas del secador de caparroso (véase la Sección 7.5.3.4.1).

7.5.4 Sulfato férrico

7.5.4.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto: Sulfato férrico
Número CAS. 10028-22-5.

El sulfato férrico se fabrica habitualmente como una solución ácida al 40 - 50% pero se puede tratar posteriormente para producir un producto sólido en polvo o granulado [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Los principales usos del sulfato férrico se muestran en la Tabla 7.25.

Uso	Aplicación
Tratamiento de agua	Como coagulante en sistemas de purificación de agua
Químico	Varios

Tabla 7.25: Principales usos del sulfato férrico

El sulfato férrico es un producto de valor añadido que se produce normalmente mediante la oxidación de sulfato ferroso heptahidratado. También se puede producir por la reacción del óxido férrico con ácido sulfúrico [59, CEFIC-TDMA, 2004].

Actualmente no existe una competencia significativa procedente de fuera de la Unión Europea dado que los costes para transportar el producto líquido son elevados y el producto sólido únicamente se fabrica en Europa.

Los principales productores europeos de sulfato férrico tanto en forma líquida como sólida se citan en la Tabla 7.26.

País	Número de emplazamientos	Capacidad (solución) toneladas al año
Reino Unido	1	125.000
España	1	600.00
Finlandia	1	27.000
República Checa	1	120.000
Total (solución)	4	332.000
País	Número de emplazamientos	Capacidad (sólido) toneladas al año
España	1	20.000
Finlandia	1	30.000
Total (sólido)	2	50.000

Tabla 7.26: Principales productores europeos de sulfato férrico
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Hay dos procedimientos principales para producir sulfato férrico a partir del sulfato ferroso heptahidratado (caparrosa) [59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.2.1 *Reacción del sulfato ferroso con ácido nítrico y sulfúrico*

El sulfato férrico se produce mediante la reacción de sulfato ferroso con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



El gas de NO liberado se oxida a NO_2 y se absorbe en el agua para volver a formar ácido nítrico, que se puede reutilizar en el proceso. La conversión general se puede representar tal y como se indica a continuación pero, de hecho, es bastante más compleja de lo que se muestra.

- Oxidación: $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$
- Absorción: $2 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HNO}_3 + \text{HNO}_2$
 $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

Se puede alcanzar la oxidación utilizando oxígeno atmosférico o también es posible provocarla enriqueciendo el aire con oxígeno. Cualquier óxido de nitrógeno residual, no capturado mediante el sistema de absorción, se puede lavar utilizando sistemas de limpieza de gas basados en soluciones de NaOH o de H_2O_2 .

- Lavado de NaOH: $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{ NaOH} \rightarrow 2 \text{ NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Lavado de H_2O_2 : $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Tal y como se muestra en la Figura 7.8, el sulfato férrico se produce mediante la reacción de sulfato ferroso con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico.

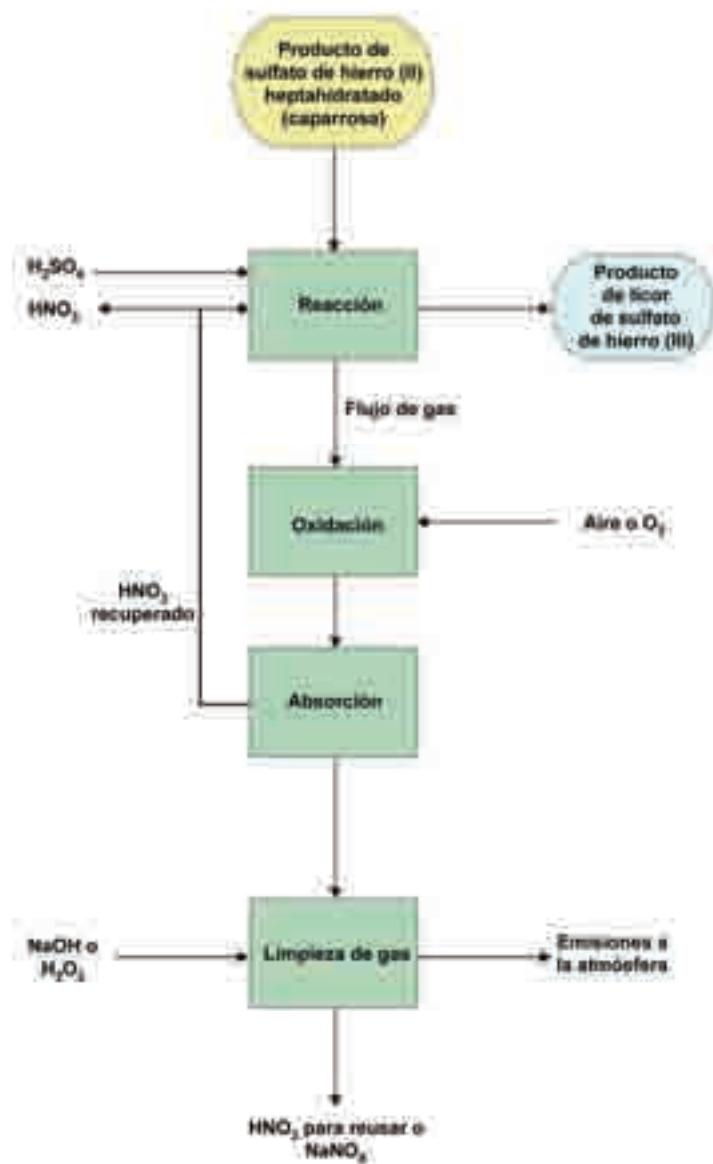
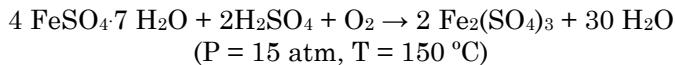


Figura 7.8: Sulfato férrico producido mediante la reacción de sulfato ferroso con ácido nítrico y sulfúrico [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2.2 Oxidación directa del sulfato ferroso con oxígeno y ácido sulfúrico

El sulfato férrico se produce mediante la oxidación directa del sulfato ferroso con oxígeno y ácido sulfúrico a una temperatura y una presión elevadas.



Tal y como se muestra en la Figura 7.9, el sulfato férrico se produce mediante la oxidación directa del sulfato ferroso con oxígeno y ácido sulfúrico a una temperatura y una presión elevadas.

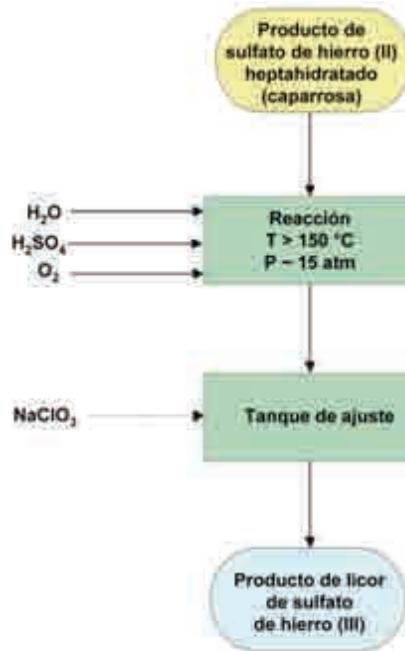


Figura 7.9: Sulfato férrico producido mediante oxidación directa del sulfato ferroso [59, CEFIC-TDMA, 2004]

El primer paso es disolver la caparrosa en agua. El lodo se mezcla y se calienta. En el paso posterior el lodo se bombea hasta el reactor de presión donde se añade el ácido sulfúrico en presencia de un catalizador y se produce la oxidación mediante el oxígeno en forma de gas. Tras la oxidación, el sulfato férrico se bombea hasta un depósito de regulación donde se añade el clorato de sodio para garantizar la completa oxidación.

Las reacciones detalladas más arriba suelen producir una solución al 40% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. El producto que se obtiene de cualquiera de las reacciones se puede secar para obtener un producto de sulfato férrico sólido que contiene el agua de cristalización enlazada dentro del intervalo de 5 a 9 de H_2O . Las emisiones de polvo/producto se minimizan utilizando lavadores de agua y filtros de calcetín.

La Figura 7.10 ilustra la producción de sulfato férrico seco.

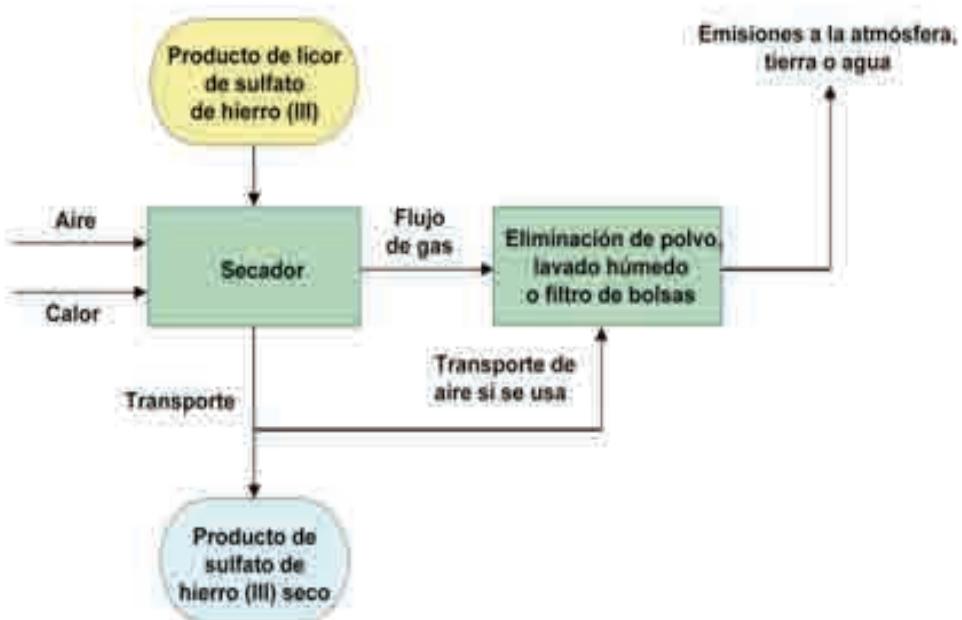


Figura 7.10: Producción de sulfato férrico seco [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

7.5.4.3.1 Valores típicos para la producción utilizando ácido nítrico y sulfúrico

Energía y consumo de agua		
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,3	
Consumo de agua en m ³ /t de producto	0,15	
Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
NOx	0,04	600mg/Nm ³ por término medio (*)
Vertidos al agua		
Químicos	Emisión en kg/t de producto	
Ninguno	N. d.	
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo kg/t de producto	Comentarios
Ninguno	N. d.	

(*) Basado en la información de TDMA – valor elevado de NOx debido a problemas en el arranque.

Tabla 7.27: Valores típicos para la producción de sulfato férrico utilizando ácido nítrico y sulfúrico [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.4.3.3 Valores típicos para la producción utilizando la oxidación a presión

Energía y consumo de agua		
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,9	
Consumo de agua en m ³ /t de producto	0,1 – 0,3	
Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
Ninguna	Ninguna	N. d.
Vertidos al agua		
Químicos	Emisión en kg/t de producto	
Fe	0,2 – 0,8	0,32 kg/m ³ *
SO ₄	0,2 – 2,0	0,8 kg/m ³ *
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo en kg/t de producto	Comentarios
Residuos insolubles	Hasta 0,8	Este proceso se utiliza para recuperar caparraza almacenada. El residuo se debe a la eliminación de la contaminación

*Estos son los vertidos al flujo de agua que se drena a la planta de yeso. Las emisiones actuales son: Fe: 0,0001 de kg/t de producto (0,001 kg/m³); sulfatos: 0,35 kg/t de producto (2,3 kg/m³)

Tabla 7.28: Valores típicos para la producción de sulfato férrico utilizando la oxidación a presión [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3.3 *Conversión de la solución de sulfato férrico a un producto de sulfato férrico sólido*

Energía y consumo de agua		
Consumo de energía en GJ/t de producto	0,5	
Consumo de agua en m ³ /t de producto	0,06	
Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
NO _x	0,07 – 0,26	18 mg/Nm ³
SO _x	0,02	1,5 mg/Nm ³
Polvo, Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,03 – 0,5	35 mg/Nm ³
Vertidos al agua		
Químicos	Emisión en kg/t de producto	
Ninguno	N. d.	
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo en kg/t de producto	Comentarios
Ninguno	N. d.	

Tabla 7.29: Valores típicos para la conversión de la solución de sulfato férrico en un producto Fe₂(SO₄)₃ sólido [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

El sulfato férrico pertenece a la familia de las sales de hierro que son coproductos en la producción del dióxido de titanio. El sulfato férrico se deriva del sulfato ferroso heptahidratado o “caparrosa”, un coproducto esencial que se forma a partir de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato. La estrategia común de la industria de dióxido de titanio consiste en evitar la necesidad de tener que echar al vertedero la caparrosa y en transformarla en una gama completa de sustancias químicas de hierro comercializables. Cuanto más amplia sea la familia de los productos químicos finales comercializables derivados de la caparrosa, mayor será el grado de utilización de la caparrosa y menor el impacto combinado de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato en el medio ambiente. Los dos procedimientos distintos que originan la solución de sulfato férrico se describen más abajo en las Secciones 7.5.4.4.1 (oxidación de caparrosa con ácidos) y 7.5.4.4.2 (oxidación directa de caparrosa). Por el contrario, la conversión de la solución de sulfato férrico a un producto seco se describe en la Sección 7.5.4.4.3.

Las emisiones directas procedentes del proceso de oxidación del ácido nítrico/ácido sulfúrico deben compararse minuciosamente con las emisiones indirec-

tas para el proceso de oxidación a presión. La oxidación de ácido nítrico normalmente alcanza niveles de recuperación de >98%, de tal forma que cuando se evalúa el consumo de energía general y las emisiones asociadas a su generación, incluyendo las necesarias para la producción de reactivos (O_2 y HNO_3) así como el proceso en sí mismo, la emisión general de NO_x suele ser superior para la oxidación a presión. No obstante, esto sólo se puede evaluar en un proceso individual relacionado con la ubicación de la planta de producción.

7.5.4.4.1 *Producción de sulfato férrico mediante el proceso de oxidación con ácidos*

Descripción

La solución de sulfato férrico se produce mediante la reacción de caparrosa con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. El proceso se lleva a cabo tal y como describe en la Sección 7.5.4.2.1. El gas de NO liberado se oxida en NO_2 , que posteriormente se absorbe en agua, y el ácido nítrico formado se recicla a la fase de la reacción. Cualquier óxido de nitrógeno residual se lava con soluciones de NaOH o de H_2O_2 . En lo que respecta al proceso de ácido nítrico, se considera que el lavado con H_2O_2 proporciona niveles de vertidos más bajos que el lavado con NaOH, pero con el lavado con NaOH se pueden lograr niveles de descarga similares combinando O_2 para la oxidación de NO (véase la Figura 7.8). La eficiencia del lavado con NaOH se ve afectada por la relación entre NO/NO_2 y de esta forma el empleo de oxígeno reduce la carga en un lavador de NaOH mediante la transformación de más NO en HNO_3 para el reciclado y ofrece una mejor relación de NO/NO_2 para el lavado.

Ventajas medioambientales logradas

La producción en las etapas posteriores de la solución de sulfato férrico a partir de la caparrosa, da como resultado un mayor nivel de utilización de la caparrosa y la reducción del impacto de la producción del TiO_2 en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Emisiones de NO_x a la atmósfera tras el lavado final del gas del proceso. Las emisiones de NO_x estimadas ascienden a 0,04 kg de NO_x por tonelada de producto lo que equivale, por término medio, a 600 mg/Nm³ del gas liberado a la atmósfera.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Consultese la Tabla 7.27.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a las plantas de sulfato férrico basadas en el proceso de oxidación con la mezcla de ácido nítrico y sulfúrico.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La completa utilización del coproducto de caparrosa obtenido de la producción de dióxido de titanio, lo que permite reducir el impacto del proceso de producción en el medio ambiente. El sulfato férrico es un producto de valor añadido dentro de este grupo.

Ejemplo de plantas

No se ha presentado información detallada. Véase la Tabla 7.26.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.4.4.2 Producción de sulfato férrico derivado de la caparrosa mediante el proceso de oxidación directa

Descripción

En este proceso, el lodo de caparrosa se bombea hasta el reactor de presión donde se añade el ácido sulfúrico en presencia de un catalizador y se produce la oxidación mediante el oxígeno en forma de gas. Tras la oxidación, el sulfato férrico obtenido se bombea a un depósito de regulación donde se añade el clorato de sodio para garantizar la completa oxidación.

Ventajas medioambientales logradas

La producción en las etapas posteriores de la solución de sulfato férrico, a partir de caparrosa, da como resultado un nivel mayor de utilización de la caparrosa y reduce el impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han aportado datos detallados. No obstante, se constata la descarga de los sulfatos al agua (consúltese la Tabla 7.28). También se generan emisiones indirectas a la atmósfera debido a la producción de oxígeno.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Véase la Tabla 7.28.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a las plantas de sulfato férrico mediante el proceso de oxidación directa con oxígeno.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La completa utilización del coproducto de caparrosa obtenido de la producción de dióxido de titanio, lo que permite reducir el impacto del proceso de producción en el medio ambiente. El sulfato férrico es un producto de valor añadido dentro de este grupo.

Ejemplo de plantas

No se ha presentado información detallada. Véase la Tabla 7.26.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.4.4.3 *Producción de sulfato férrico seco*

Descripción

La producción de sulfato férrico depende de la demanda del mercado. El suministro de sulfato férrico líquido se realiza normalmente en el país de producción debido a unos costes de transporte relativamente elevados. El producto seco se fabrica para abastecer a los mercados más lejanos. La conversión de la solución de sulfato férrico en un producto seco se efectúa normalmente utilizando un secador de pulverización. El consumo de energía reflejará el nivel del agua de cristalización en el producto final un aspecto que varía entre los productores y ofrece diferentes propiedades en cuanto a la facilidad de disolución y de tratamiento. La limpieza de gas normalmente incluye el lavado con Venturi por vía húmeda y los filtros de mangas.

Ventajas medioambientales logradas

La producción en la etapa final del sulfato férrico sólido (a partir de la solución de sulfato férrico derivada de la caparrosa) da como resultado un mayor nivel de utilización de la caparrosa y reduce el impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Efectos cruzados

El secado del producto de sulfato férrico de la concentración original de una solución de Fe₂(SO₄)₃ al 40% implica el uso de combustibles y, por consiguiente, la liberación de NO_x, SO_x y (posiblemente) polvo a la atmósfera.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Véase la Tabla 7.29.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a las plantas que producen sulfato férrico sólido.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La completa utilización del coproducto de caparrosa obtenido de la producción de dióxido de titanio, lo que permite reducir el impacto del proceso de producción en el medio ambiente. El sulfato férrico es un producto de valor añadido dentro de este grupo.

Ejemplo de plantas

La planta de sulfato férrico en Pori, Finlandia.

La planta de sulfato férrico en Huelva, España.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA FABRICACIÓN DE SULFATO FÉRRICO $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ LÍQUIDO Y SÓLIDO

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de sulfato férrico líquido y sólido, una MTD debe:

1. Lograr un elevado nivel de utilización de caparrosa en condiciones locales determinadas (según la demanda de mercado para el sulfato férrico, la necesidad de recuperar la caparrosa almacenada, la configuración de la instalación, el equilibrio entre el suministro y la demanda de la energía y otros) y aplicar el proceso para la producción del licor de sulfato férrico, bien mediante la reacción de caparrosa con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico o mediante la oxidación directa de caparrosa con oxígeno y ácido sulfúrico (véanse las Secciones 7.5.4.4.1 y 7.5.4.4.2).
2. Reducir las emisiones de polvo resultantes del secado por pulverización de la solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ al 40% a 0,03 – 0,5 kg por tonelada de producto de sulfato férrico sólido utilizando el lavado Venturi por vía húmeda y filtros de mangas (véanse las Secciones 7.5.4.3.3 y 7.5.4.4.3).

7.5.5 Clorosulfato de hierro

7.5.5.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto: Clorosulfato de hierro

Número CAS. : 12410-14-9

La principal aplicación del clorosulfato de hierro (sulfato cloruro férrico) se encuentra en el sector del tratamiento de agua, especialmente en la preparación de agua potable y agua industrial. Es adecuado como floculante, para la precipitación de fosfato y para la eliminación de un sulfuro de un efluente. También es apropiado para el acondicionamiento de lodo. No obstante, esta etapa del tratamiento de efluentes a menudo emplea aditivos más baratos, tales como soluciones de cloruro ferroso o soluciones de caparrosa [59, CEFIC-TDMA, 2004].

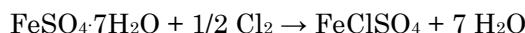
Los principales productores europeos de clorosulfato de hierro se citan en la Tabla 7.30.

País	Número de empleos-zamientos	Capacidad de toneladas al año
Alemania	1	110.000
Francia	1	50.000
Total	2	160.000

**Tabla 7.30: Principales productores europeos de clorosulfato de hierro
[59, CEFIC-TDMA, 2004]**

7.5.5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La caparrosa se disuelve primero en agua caliente (entrada de energía). La solución se clora con Cl₂ en columnas de burbujas con recirculación en contracorriente. El Cl₂ (no absorbido) sin reaccionar se lava con una solución de sulfato ferroso (caparrosa) en un lavador separado. El licor del lavador se vierte periódicamente y se mezcla con la solución fresca de sulfato ferroso que se dirige a una columna de cloración. La solución de sulfato férrico clorado se vierte posteriormente desde la columna a un tanque de decantación para separar las materias insolubles. La solución transparente se comercializa sin un tratamiento posterior.



Se trata de una reacción exotérmica y la temperatura asciende de 50 a 80 °C.

El diagrama de flujo del proceso de la producción de clorosulfato de hierro se indica en la Figura 7.11.

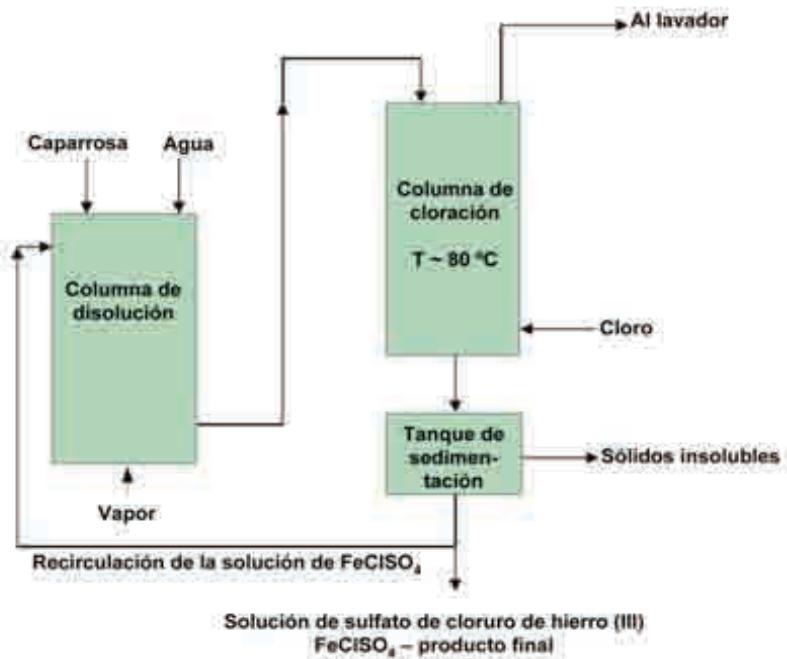


Figura 7.11: Diagrama de flujo del proceso – producción de sulfato cloruro férrico [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

Los valores de consumo y emisiones típicos para la producción de clorosulfato de hierro se indican en la Tabla 7.31.

Energía y consumo de agua		
Consumo de energía en GJ/t de producto		0,15 – 1,17
Consumo de agua en m^3/t de producto		320
Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
Cl		<0,2 ppm
Vertidos al agua		
Químicos	Emisión en kg/t de producto	
Ninguno	N. d.	
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo en kg/t de producto	Comentarios
Ninguno	N. d.	

Tabla 7.31: Valores de consumo y emisiones típicos – producción de clorosulfato de hierro [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.5.5.4.1 *Clorosulfato de hierro producido de la caparrosa mediante cloración*

Descripción

El clorosulfato de hierro pertenece a la familia de las sales de hierro que son coproductos en la producción del dióxido de titanio. El clorosulfato de hierro se deriva de la “caparrosa”, un subproducto esencial en la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato. Cuanto más amplia sea la familia de los productos comercializables derivados de la caparrosa, mayor será el grado de utilización de la caparrosa y menor el impacto combinado de la producción de TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato en el medio ambiente.

La solución caliente de caparrosa se clora con cloro gaseoso. El Cl₂ sin reaccionar se lava con una solución de caparrosa que se recicla de nuevo en el proceso. La solución de sulfato férrico clorado (clorosulfato de hierro) se comercializa sin tratamiento posterior.

Ventajas medioambientales logradas

La producción en la etapa final de la solución de clorosulfato de hierro a partir de la caparrosa da como resultado un mayor nivel de utilización de la caparrosa y reduce el impacto de la producción del TiO₂ en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se ha aportado información. Véase la Tabla 7.31.

Aplicabilidad

Técnica aplicable a las plantas de clorosulfato de hierro mediante el proceso de cloración con cloro.

Economía

No se ha aportado información.

Impulsores de la implementación

La completa utilización del coproducto de caparrosa obtenido de la producción de dióxido de titanio, lo que permite reducir el impacto del proceso de producción en el medio ambiente. El sulfato férrico es un producto de valor añadido dentro de este grupo.

Ejemplo de plantas

No se ha presentado información detallada. Véase la Tabla 7.30.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.5.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA FABRICACIÓN DE CLOROSULFATO DE HIERRO (FeClSO_4)

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de clorosulfato de hierro, una MTD debe:

Reducir las emisiones de cloro a la atmósfera a un nivel por debajo de 0,2 ppm de Cl_2 en el gas residual del lavador mediante el lavado del gas del clorador de salida con solución de sulfato ferroso (caparrosa) (véanse las Secciones 7.5.5.3 y 7.5.5.4.1).

7.5.6 Pigmento de óxido de hierro

7.5.6.1 INFORMACIÓN DE FONDO

Nombre de producto: Pigmento de óxido de hierro

Número CAS: 1309-37-1

La producción de pigmento de óxido de hierro a partir de la caparrosa presenta una serie de ventajas desde el punto de vista medioambiental [59, CEFIC-TDMA, 2004], a saber:

- Utiliza un excedente de caparrosa;
- Se genera el ácido sulfúrico que se reutiliza;
- Cumple las necesidades del mercado.

El uso principal del pigmento de óxido de hierro se muestra en la Tabla 7.32 más abajo.

Uso	Aplicación
Pigmento	Utilizado en una amplia gama de acabados decorativos donde se requieren tonos amarillos, rojos y negros

Tabla 7.32: Uso principal del pigmento de óxido de hierro

El principal productor europeo se muestra en la Tabla 7.33 a continuación.

País	Número de emplazamientos	Capacidad toneladas al año
República Checa	1	12.000

Tabla 7.33: Principal productor europeo de pigmento de óxido de hierro

Para más información sobre la producción de pigmentos de óxido de hierro consultese el BREF sobre la Producción de especialidades químicas inorgánicas (SIC).

7.5.6.2. Descripción del proceso

La tecnología se basa en el tostado de la caparrosa [59, CEFIC-TDMA, 2004]. El primer paso es la deshidratación de la caparrosa en un horno de deshidratación para formar sulfato ferroso monohidratado. Los gránulos del monohidrato producido se clasifican. En la fase siguiente, la parte gruesa del monohidrato se calcina y la parte fina del monohidrato se comercializa. El gas residual (SO_3) de la calcinación del monohidrato se trata en la instalación de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico que se origina se utiliza en la producción de dióxido de titanio. El producto calcinado se suspende en agua. Las sales solubles (sulfatos ferroso y férrico) se eliminan por lavado. Todas las aguas residuales se tratan en la planta de neutralización (que es común para todas las instalaciones de Precheza, es decir, dióxido de titanio y ácido sulfúrico). El lodo lavado se clasifica y las partículas no pigmentarias se eliminan (óxidos de residuos). Estos óxidos de residuos se vierten al vertedero. Se extrae el agua del lodo clasificado y se seca en el secador. El pigmento seco se Tritura, se homogeniza y se envasa en bolsas de papel de 25 kg o en grandes bolsas de 1000 kg.



El diagrama de flujo de la producción de pigmento de óxido de hierro se indica en la Figura 7.12.

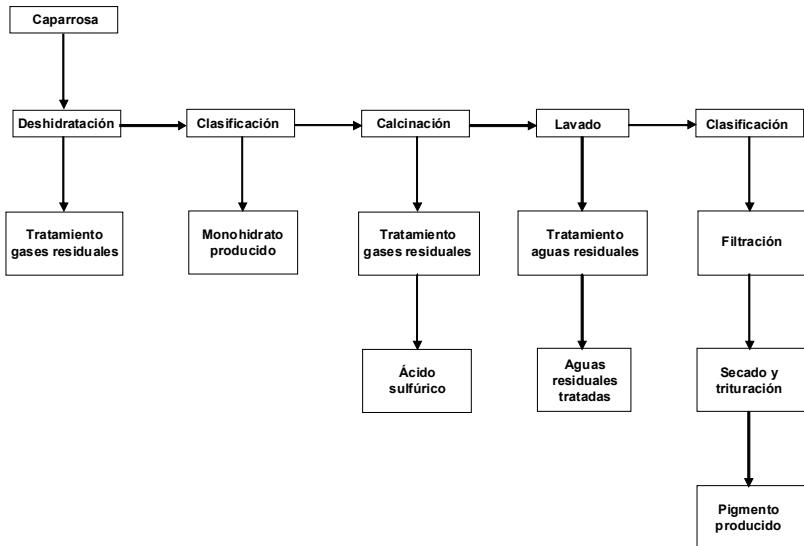


Figura 7.12: Diagrama de flujo de la producción de pigmento de óxido de hierro
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.6.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

El consumo de energía y agua para toda la instalación de pigmento de óxido de hierro se muestra en la Tabla 7.34.

Energía y consumo de agua	
Consumo de energía en GJ/t de producto	28
Consumo de agua en m ³ /t de producto	27

Tabla 7.34: Consumo de energía y agua para toda la instalación de pigmento de óxido de hierro

Los valores de emisión típicos para la deshidratación de caparrosa se muestran en la Tabla 7.35.

Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
SO _x	2,6	<150 mg/Nm ³
NO _x	2,6	<150 mg/Nm ³
Polvo (FeSO ₄ .H ₂ O)	1,3	<90 mg/Nm ³

Tabla 7.35: Valores de emisión típicos para la deshidratación de caparrosa

Los valores de emisión típicos para la calcinación se muestran en la Tabla 7.36.

Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
SO _X	32	<1200 mg/Nm ³
NO _X	1,6	<60 mg/Nm ³
Polvo (FeSO ₄ + Fe ₂ O ₃)	0	0

Tabla 7.36: Valores de emisión típicos para la calcinación

Los valores de emisión típicos para el secado se muestran en la Tabla 7.37.

Emisiones a la atmósfera		
Químicas	Emisión en kg/t de producto	Concentración de emisiones
SO _X	0,04	<10 mg/Nm ³
NO _X	0,26	<50 mg/Nm ³
Polvo (Fe ₂ O ₃)	0,006	<10 mg/Nm ³
Residuos al suelo		
Químicos	Residuo kg/t de producto	Comentarios
Ninguno	55	

Tabla 7.37: Consumo y valores de emisión para la producción de pigmento de óxido de hierro [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.6.4 TÉCNICAS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN LA DEFINICIÓN DE LAS MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.5.6.4.1 *Óxido de hierro producido a partir de caparrosa mediante deshidratación y calcinación*

Descripción

El óxido de hierro pertenece a la familia de las sales de hierro que son coproductos en la producción del dióxido de titanio. El óxido de hierro se deriva de la “caparrosa”, que es el subproducto esencial en la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato. Cuanto más amplia sea la familia de los productos comercializables derivados de la caparrosa, mayor será el grado de utilización de la caparrosa y menor el impacto combinado de la producción del TiO₂ mediante el procedimiento del sulfato en el medio ambiente.

La producción de pigmentos de óxido de hierro mediante el tostado de caparrosa depende de la demanda del mercado. La tecnología se basa en el tostado de caparrosa. El primer paso es la deshidratación de caparrosa en un horno para formar sulfato ferroso monohidratado que se calcina posteriormente. El gas resi-

dual (SO_3) de la calcinación del monohidrato se trata en la instalación de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico obtenido se utiliza en la producción de dióxido de titanio.

El producto calcinado se suspende en agua. Las sales solubles se eliminan mediante lavado. Las aguas residuales se tratan en la planta de neutralización. El lodo lavado se clasifica y las partículas no pigmentarias se eliminan y se llevan al vertedero. Se extrae el agua del lodo clasificado y el pigmento seco se Tritura y se homogeniza.

Ventajas medioambientales logradas

La producción en la etapa final del pigmento de óxido de hierro, a partir de la caparrosa, da como resultado un mayor nivel de la utilización de caparrosa y reduce el impacto de la producción del TiO_2 en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Importantes emisiones potenciales de SO_x en las que la producción de pigmento de óxido de hierro de la caparrosa no se integra en el emplazamiento con la producción de ácido sulfúrico. Los óxidos de residuos también se desechan en el vertedero.

Datos operativos

Véanse los datos incluidos en la Sección 7.5.6.3 más arriba.

Aplicabilidad

Aplicable, en principio, a la instalación de pigmentos de óxido de hierro integrada en una planta que puede utilizar gas residual cargado con SO_x a partir de la calcinación de óxido de hierro (por ejemplo, una instalación de ácido sulfúrico).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La completa utilización de la caparrosa da como resultado un menor impacto del proceso de producción en el medio ambiente. El sulfato férrico es un producto de valor añadido dentro de este grupo.

Ejemplo de plantas

La planta de óxido de hierro en Precheza, República Checa.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.6.4.2 Producción de ácido sulfúrico del gas residual en la producción de óxido de hierro

Descripción

El tipo de calcinador, utilizado en el proceso, no es crítico en cuanto al impacto en el medio ambiente. Se puede producir ácido sulfúrico del gas residual derivado de la producción de pigmento de óxido de hierro (fase de calcinación). Se debe ajustar la capacidad de ambas instalaciones a fin de permitir una elevada flexibilidad en el funcionamiento a largo plazo, con un impacto mínimo de las emisiones gaseosas de SO_x en el medio ambiente. Véase también la Figura 7.12.

Ventajas medioambientales logradas

Se pueden reducir sustancialmente las emisiones de SO_x a la atmósfera cuando la instalación de pigmentos de óxido de hierro se integra en una instalación, que puede utilizar gas residual cargado con SO_x a partir de la calcinación de óxido de hierro, como en el caso de una instalación de ácido sulfúrico.

Efectos cruzados

No se han aportado datos. No obstante, se debe analizar el impacto de las impurezas en el gas residual, tanto en la vida útil del catalizador de vanadio utilizado en la instalación de ácido sulfúrico como en la calidad del ácido sulfúrico producido.

Datos operativos

Véanse los datos incluidos en la Sección 7.5.6.3 más arriba. Véase también la Figura 7.12.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a la producción integrada de pigmento de óxido de hierro y ácido sulfúrico, siempre y cuando sea posible reutilizar el ácido sulfúrico producido.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la reducción de los costes de producción del óxido de hierro.

Ejemplo de plantas

Las plantas de óxido de hierro y ácido sulfúrico en Precheza, República Checa.

Documentación de referencia

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Alemania, 2001].

7.5.6.5 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES PARA LA FABRICACIÓN DE PIGMENTO DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe_2O_3)

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Para la producción de pigmento de óxido de hierro, una MTD debe:

1. Mantener el consumo de energía general en el proceso por debajo de 28 GJ por tonelada de producto de Fe_2O_3 optimizando la cadena de operaciones en el proceso, desde la deshidratación de la materia prima de caparrosa en el horno hasta el secado y la trituración del pigmento de óxido de hierro (véanse las Secciones 7.5.6.3 y 7.5.6.4).
2. Reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera, desde el horno de deshidratación de la caparrosa, a un nivel por debajo de 2,6 kg de NO₂ por tonelada de Fe_2O_3 producida (equivalente a aprox. 150 mg de NO₂/Nm³) controlando y optimizando los parámetros del proceso en la deshidratación de la caparrosa a sulfato ferroso monohidratado (véanse las Secciones 7.5.6.3 y 7.5.6.4).
3. Reducir las emisiones de SO_x a la atmósfera de la calcinación del sulfato ferroso monohidratado por debajo de 32 kg de SO₂ por tonelada de Fe_2O_3 producida (equivalente a aprox. 1200 mg de SO₂/Nm³) integrando las operaciones de la planta de Fe_2O_3 con la instalación de ácido sulfúrico en el emplazamiento y ajustando la utilización de la capacidad a largo plazo de ambas plantas (véanse las Secciones 7.5.6.3 y 7.5.6.4).
4. Reducir las emisiones de polvo de la producción de pigmento de Fe_2O_3 a la atmósfera a 1,3 kg por tonelada de Fe_2O_3 producida combinando las técnicas de eliminación de polvo, incluyendo filtros de mangas (véanse las Secciones 7.5.6.3. y 7.5.6.4 y la Sección 7.5.3.3).

7.6 Óxido de plomo

7.6.1 Información general

7.6.1.1 INTRODUCCIÓN

Esta sección aborda la producción del óxido de plomo, más específicamente del minio (Pb_3O_4) y del litargirio (PbO).

Existe otra forma de óxido de plomo, un material parcialmente oxidado comúnmente conocido como “óxido para batería” u “óxido gris”. Se utiliza exclusiva-

mente en la industria de baterías de plomo y la mayor parte se produce in situ para la demanda cautiva. Por ello, no se trata, en principio, en esta sección.

Actualmente se consumen cerca de 1 millón de toneladas de plomo al año en el mercado europeo de baterías de plomo, para la producción de baterías de arranque de automóviles así como de baterías de tracción industrial y baterías estacionarias. Para más información sobre el “óxido para batería” véase la Directiva del Consejo 91/157/CE de 26/03/1991 y la propuesta para una Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a pilas y acumuladores y a las pilas y acumuladores usados COM(2003) 723 final, 21/11/2003 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Dado que la producción de compuestos de plomo se regula de forma estricta, los productores de óxido de plomo toman todo tipo de precauciones para evitar las emisiones desde sus instalaciones de producción. Esto implica que en las instalaciones de producción de óxido de plomo se toman las mayores precauciones y se emplean los métodos más avanzados para reducir las emisiones. Esto también atañe a los empleados que tienen contacto con los compuestos de plomo dentro de la instalación (véase la Sección 7.6.2.3 más abajo).

7.6.1.2 INFORMACIÓN DE FONDO

El uso de plomo continúa aumentando. De los 4 millones de toneladas anuales a escala mundial durante los años sesenta se ha pasado a 6 millones de toneladas anuales en la década de los noventa. En Europa se producen casi 2 millones de toneladas al año. La producción secundaria o el reciclado se practica de forma considerable y actualmente supone cerca del 70% del uso mundial. El plomo presenta ciertas propiedades importantes, en concreto, la maleabilidad, la facilidad de producción, la facilidad de fusión y unión y la buena resistencia a la corrosión en los entornos más comunes.

El óxido de plomo constituye una familia de compuestos con distinto número de átomos de oxígeno por molécula, dependiendo del estado de valencia (Pb^{+2} o Pb^{+4}) del plomo y también forma dos estructuras de cristal distintas (tetragonal y ortorrómica) con la misma fórmula química [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Dependiendo del grado de oxidación, el óxido de plomo puede presentarse en varias formas, algunas de las cuales se enumeran en la Tabla 7.38.

Además de los distintos grados de oxidación, el PbO se presenta en dos formas de cristal que aportan diferentes propiedades físicas. El grado de oxidación y las distintas modificaciones reticulares requieren una serie de procesos de produc-

ción y determinadas condiciones de funcionamiento para lograr el producto deseado y una elevada pureza del óxido de plomo.

Nº	Fórmula	Fórmula compleja	Grado de oxidación	Contenido de Pb (%)
1	PbO		PbO _{1.000}	92,832
2	Pb ₃ O ₄	2 PbO·PbO ₂	PbO _{1.333}	90,665
3	PbO ₂		PbO _{2.000}	86,622

Tabla 7.38: Formas comunes de óxido de plomo
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

En la Tabla 7.39 se muestran los tres tipos de óxido de plomo más habituales en la Europa de los 15.

Tipo de óxido	Nombre	Nombre vulgar	Fórmula
Litargirio	Monóxido de plomo β	Óxido de plomo amarillo	PbO
Minio	Minio	Minio	Pb ₃ O ₄
Óxido para batería	Mezcla de óxido α de plomo y óxido β de plomo	“Óxido gris” u “óxido de plomo”	Pb/PbO

Tabla 7.39: Tipos de óxido de plomo más habituales en la Europa de los 15
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

El óxido para batería (“óxido gris” u “óxido de plomo”) es una mezcla de PbO y Pb (con un contenido cercano al 70% de PbO y al 30% de Pb). Esta forma de óxido de plomo se utiliza exclusivamente en la industria de baterías de plomo y la mayor parte se produce en situ allí donde se requiere – véase la Sección 7.6.1.1.

7.6.1.3 PATRONES DE USO E IMPORTANCIA ECONÓMICA

7.6.1.3.1 *Aplicaciones del litargirio*

El litargirio se utiliza en las siguientes aplicaciones [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

Vidrio técnico

En las pantallas de televisión y en otros tubos de rayos catódicos, (p. ej. monitores de ordenador), el óxido de plomo se utiliza para proteger a los usuarios de las radiaciones dañinas. La elevada densidad y las buenas propiedades ópticas del vidrio de plomo lo hacen útil para esta aplicación. El cristal del tubo de aireación contiene cerca de un 22% de óxido de plomo, el cuello y el pie contienen el 30% de óxido de plomo y la frita (“vidrio de soldadura” utilizado para unir las distintas secciones) contiene el 70% de óxido de plomo. El uso del óxido de plomo en las

pantallas de televisión es una de las aplicaciones más habituales actualmente. Tanto el litargirio como el minio se pueden utilizar en distintas aplicaciones de vidrio óptico (lentes, fibras, etc.).

Vidrio de cristal

El óxido de plomo se ha añadido al vidrio desde tiempos remotos. La principal ventaja, para los primeros fabricantes de vidrio, era que reducía de forma considerable la temperatura de fusión. La adición del óxido de plomo también modifica otras propiedades del vidrio. El vidrio de plomo tiene un índice de refracción incrementado que le confiere una apariencia más atractiva en el cristal haciéndolo apto para un vidrio óptico determinado. El óxido de plomo en el vidrio de cristal se utiliza para mejorar el color, el tono y el tratamiento. El cristal de plomo contiene cerca de un 24% de óxido de plomo (consúltese también el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio).

Industria cerámica

El uso de los compuestos de plomo para el acristalamiento se remonta a mucho tiempo atrás. El litargirio mejora las propiedades físicas de los vidriados cerámicos mejorando las características de flujo-temperatura y las propiedades cromáticas. Los esmaltes vítreos para metales se pueden formular con litargirio, principalmente para el recubrimiento de hierro fundido.

Estabilizadores para PVC

Todos los termoplásticos precisan de pequeñas cantidades de aditivos denominados estabilizadores. Estos aditivos evitan que el material se degrade rápidamente durante la producción o durante su puesta en servicio. El litargirio se consume en cantidades significativas en la industria plástica europea. El litargirio se emplea para la producción de estabilizadores de PVC (sulfatos de plomo, fosfitos de plomo, estearatos de plomo, etc.). Por lo general, estas sales de plomo, utilizadas en cantidades relativamente pequeñas (<2%), mejoran significativamente la estabilidad térmica y la estabilidad a la luz de los productos de PVC (por ejemplo, marcos de ventana, canalones, tuberías y otros productos utilizados en el exterior).

Otros

El óxido de plomo se utiliza en lubricantes especializados en forma de aditivos para refinar petróleo, como agente para vulcanizar caucho y como pigmento inorgánico.

7.6.1.3.2 *Aplicaciones para minio*

El minio se utiliza para las siguientes aplicaciones [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

Baterías de almacenamiento de plomo

El minio se utiliza en electrodos de batería de forma individual (principalmente en baterías industriales) o mezclándolo con óxido para batería en baterías para automóviles. El minio mejora las propiedades electroquímicas de la batería.

Vidrio técnico

En las pantallas de televisión y en otros tubos de rayos catódicos (monitores de ordenador), el minio se utiliza también para proteger a los usuarios de las radiaciones perjudiciales.

Otro vidrio

El vidrio óptico (lentes y fibras) también es una aplicación del minio y el litargirio.

Industrias de la cerámica y del vidrio

Al igual que el litargirio, el minio se utiliza para la producción de vidrios y vidriados que mejoran las propiedades térmicas y físicas, así como el tratamiento.

Pinturas y pigmentos

El minio se ha utilizado tradicionalmente como un pigmento eficaz contra la corrosión. Ahora se encuentra en declive y el minio se utiliza sólo para aplicaciones industriales especializadas.

7.6.1.4 IMPORTANCIA ECONÓMICA

El grupo internacional de estudio sobre el plomo y el cinc presenta el consumo de plomo para la producción de “Pigmentos y otros compuestos” en la Europa de los 15. No obstante, cabe señalar que estos datos contemplan todos los compuestos de plomo y no simplemente el óxido de plomo. La Tabla 7.40 presenta el consumo de plomo para la producción de pigmentos y otros compuestos en la Europa de los 15 en el año 2000 [96, CEFIC-ELOA, 2004]. El consumo estimado de plomo en la Europa de los 15 para los óxidos de plomo del “mercado libre” según cada aplicación (es decir, no incluyendo los óxidos producidos internamente por los productores de baterías de plomo) se presenta en la Tabla 7.41 a continuación [96, CEFIC-ELOA, 2004].

País	Consumo de plomo (toneladas)
Alemania	88.300
Italia	23.900
España	23.500
Reino Unido	18.600
Francia	16.600
Austria	14.500
Países Bajos	4.000
Bélgica	1.800
Total UE-15	191.200

Tabla 7.40: Consumo de plomo en la Europa de los 15 para la producción de pigmentos y otros compuestos [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Aplicación	Consumo (toneladas)
Vidrio para televisión	33.000
Vidrio de cristal	25.000
Estabilizadores para PVC	50.000
Cerámica	25.000
Pigmentos	16.000
Baterías (sólo mercado libre)	8.500
Varios	8.500
Total EU-15	166.000

Tabla 7.41: Consumo estimado de plomo en la Europa de los 15 para óxidos de plomo del “mercado libre” [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2 Procesos y técnicas aplicados

7.6.2.1 LÍMITES DEL PROCESO

Dentro de la industria del óxido de plomo en Europa occidental, algunas empresas producen óxidos de plomo de forma casi exclusiva para la venta externa, otros producen óxido de plomo para el procesamiento posterior en compuestos de estabilizadores de plomo y otros adquieren el óxido de plomo externamente para producir compuestos de estabilizadores de plomo. Cabe señalar que el producto estabilizador final formulado es una mezcla formada por varios compuestos y que algunos productores en Europa occidental únicamente realizan la mezcla y no producen las materias primas utilizadas en las mezclas.

Debido a los distintos procesos de producción, es necesario subdividirlos por productos. El plomo es la principal materia prima de entrada, con una pureza habitual del 99,9%, para la producción de lámina de plomo y de óxido de plomo. La producción de óxido de plomo se centra en los tres óxidos mencionados anterior-

mente (PbO , Pb_3O_4 y Pb/PbO). Estos productos son materiales de entrada para otros procesos en las etapas posteriores de producción que son externos a la producción de óxido de plomo. Sólo en algunos casos, la producción, del estabilizador de plomo y del óxido de plomo se ubican en la misma planta. Los límites del proceso para la producción de óxido de plomo se definen tal y como se muestran en la Figura 7.13.

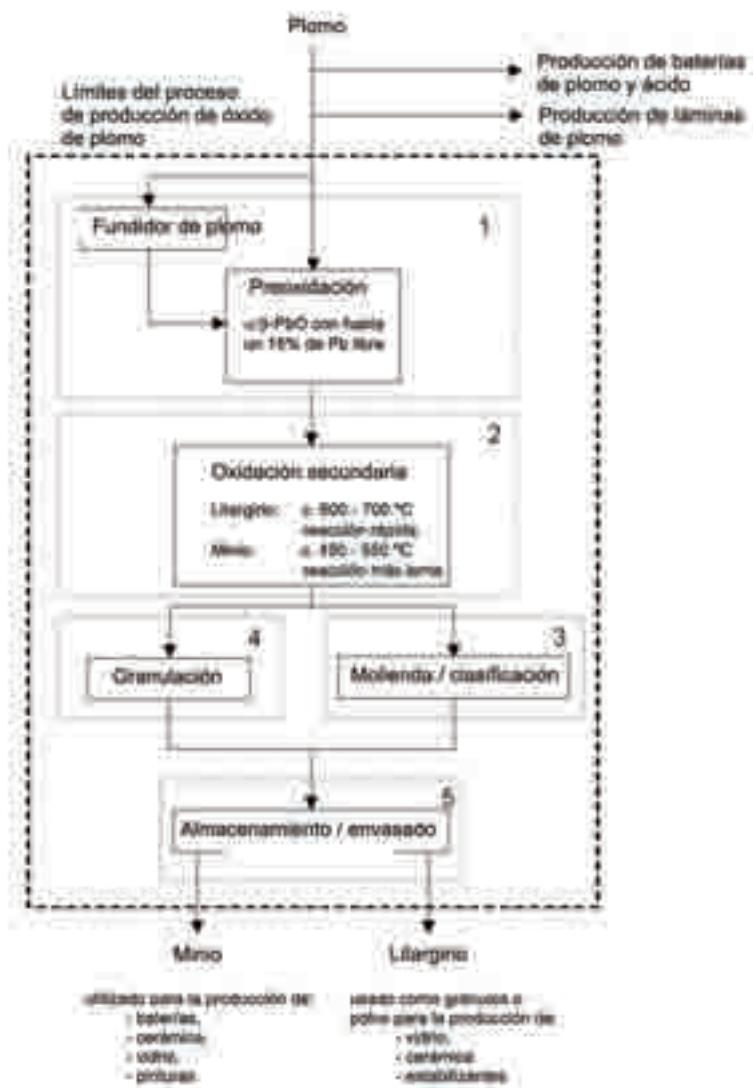


Figura 7.13: Límites del proceso que indican las distintas fases del proceso en la producción del óxido de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE PLOMO

Por lo general, la producción de óxido de plomo incluye la producción de “litargiro” (PbO), “óxido para batería” (Pb/PbO) y “minio” (Pb_3O_4). Tal y como se observa en la Figura 7.13, la producción de óxido de plomo se efectúa utilizando las cinco fases de procesamiento principales que se muestran a continuación:

1. Preoxidación (producción del óxido “crudo”)
2. Oxidación secundaria (oxidación final)
3. Trituración/clasificación
4. Peletización
5. Embalaje.

Estas cinco fases se explicarán en las siguientes cinco secciones.

7.6.2.2.1 *Preoxidación (producción del óxido “crudo”)*

En la fase de preoxidación, el plomo sólido o líquido se oxida con aire a una temperatura entre 350 y 650 °C. Las barras de plomo se alimentan a una caldera de fusión de plomo, para producir plomo líquido que se distribuye a un reactor con agitación (proceso Barton), o bien las barras completas se alimentan directamente a un horno rotatorio. Tanto el reactor con agitación como el horno rotatorio funcionan bajo presión negativa con el óxido que se transporta a un sistema de separación de filtro. La temperatura y el flujo de aire se utilizan en el proceso para controlar el plomo libre y la estructura del cristal del óxido crudo producido. Suele ser habitual una cantidad de plomo libre de hasta el 15%.

Todos los procesos industriales de producción de óxidos de plomo utilizan como materia prima un plomo metálico altamente refinado (99,9%). La oxidación del plomo es exotérmica. No obstante, en el proceso mediante reactor con agitación se debe fundir primero el plomo. En el proceso mediante horno rotatorio, se suele emplear gas para calentar la primera sección del horno a fin de fundir las barras de plomo. Una vez que se ha iniciado la reacción de la oxidación, se puede mantener el perfil de temperatura en el proceso sin calor adicional. La química del proceso es una oxidación de plomo con oxígeno atmosférico. El grado de oxidación puede variar de un 60 a un 99%, dependiendo del diseño de la planta y de los métodos operativos. La temperatura de la reacción (normalmente fijada entre 400 y 640 °C), la presión parcial de oxígeno del aire y el tiempo de residencia en el proceso, determinan si el material crudo obtenido es el más adecuado para el óxido para baterías (es decir, sin procesamiento posterior), el minio o el litargiro. A continuación se describen ejemplos de estas técnicas:

Reactor con agitación

La oxidación del plomo fundido se efectúa habitualmente en un reactor con agitación. En este reactor con agitación, la oxidación, denominada “Proceso Barton” tiene lugar en forma de proceso continuo. El grado de oxidación puede variar de un 60 a un 99%, dependiendo del diseño de la planta y de los métodos operativos. Otras variables del proceso ya se han descrito más arriba.

En la Figura 7.14 se muestra un diagrama esquemático de las fases del proceso Barton (preoxidación en un reactor con agitación).

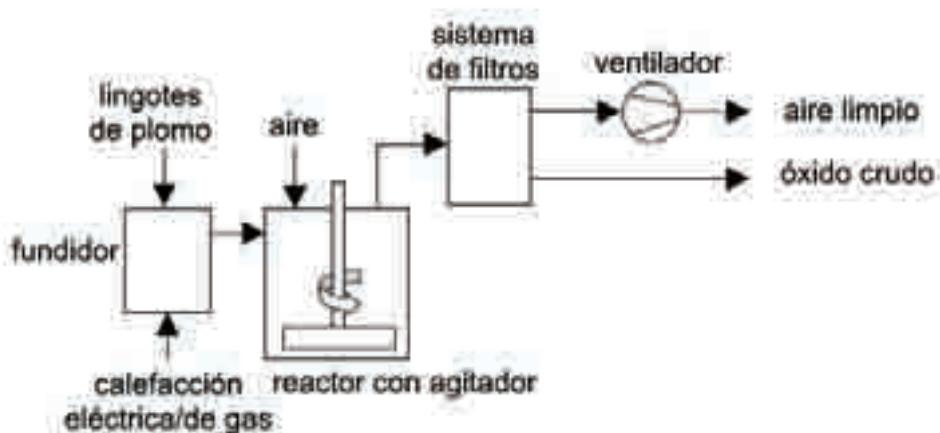


Figura 7.14: Preoxidación en un reactor con agitación
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

El crisol, que contiene plomo fundido a 400 – 500 °C, se instala cerca del reactor y normalmente en una posición más elevada que el reactor. El óxido se retira del reactor mediante succión por aire. La separación del producto y del aire tiene lugar en un sistema de filtración. Se puede utilizar un ciclón antes del filtro principal, pero no siempre es necesario.

El óxido se elimina en el ciclón/ filtro de producto principal (filtros de mangas). Se puede utilizar un filtro de segunda fase (ya sea de forma local conectado al filtro principal o una planta con filtro secundario central) a modo de filtro de seguridad en el caso de que haya un agujero en una manga en el filtro del producto. En todas las unidades de filtración se controla la temperatura y la caída de presión. Las unidades modernas con filtro de tela provistas de una elevada superficie en combinación con la limpieza automática, garantizan el cumplimiento de los requisitos de la legislación europea de control de la contaminación.

Horno rotatorio

La preoxidación también se efectúa en hornos rotatorios – en la Figura 7.15 se muestra una descripción esquemática del proceso. El horno principal se mueve sobre rodillos y se acciona mediante un conjunto de corona y piñón. El interior del tambor se divide en cuatro secciones rodeadas con un revestimiento refractario que sirve como aislamiento y control térmico. La primera sección se calienta de forma continua desde el exterior con el fin de fundir las barras de plomo que se alimentan al tambor. Esta sección es comparable al crisol del reactor con agitación, aunque ya existe un grado inicial de oxidación. A medida que el material se mueve por el horno, se va oxidando. El óxido fino se elimina mediante el flujo de aire a través del horno y se dirige a través del sistema de filtración. Dado que la reacción de oxidación es exotérmica, es necesaria la inyección de agua dentro del tambor para controlar la temperatura de la reacción. En un horno rotatorio se puede obtener un óxido crudo con un contenido de 90 – 99% de PbO.

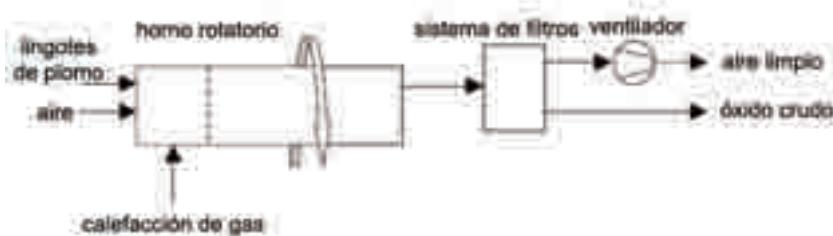


Figura 7.15: Preoxidación en un horno rotatorio
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

El horno rotatorio, comparado con el reactor con agitación, tiene una gran capacidad de producción y un consumo de energía específico menor. No obstante, el proceso del reactor con agitación es mucho más flexible y alcanza una producción estable en un breve periodo mientras que el horno rotatorio requiere más tiempo para estabilizarse.

7.6.2.2.2 Oxidación secundaria (oxidación final)

Los óxidos crudos producidos en la fase de preoxidación contienen un cierto porcentaje de plomo metálico. Estos residuos de plomo se deben oxidar de nuevo para obtener los productos deseados. La fase de oxidación secundaria se puede realizar en distintos recipientes de reacción (p. ej. hornos discontinuos, hornos tubulares calentados, horno rotatorios calentados). Cada uno de los procesos

mencionados anteriormente difiere en cuanto al perfil de temperatura-tiempo de residencia mostrado por el óxido crudo y ofrece diferentes ventajas en materia de costes de producción, duración del ciclo y calidad del producto.

Tal y como se señala anteriormente, los residuos de plomo incluidos en los óxidos crudos se deben oxidar para obtener litargirio. En el caso del minio, se debe oxidar el monóxido de plomo. El óxido para batería, que es material parcialmente oxidado, no necesita una nueva oxidación. Para la producción de litargirio, la fase de oxidación secundaria, también denominada calcinación, se efectúa a una temperatura mínima de 580 °C, aunque son comunes las temperaturas que exceden de 600 °C. El proceso de oxidación necesario para formar minio se suele llevar a cabo a 480 – 490 °C, cuando la unidad funciona a una presión parcial incrementada con oxígeno, y a aproximadamente 550 °C cuando el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica. La oxidación secundaria de ambos productos puede tener lugar en diferentes unidades. A continuación se describen algunas de estas unidades.

Chimenea/horno discontinuo

En el caso de los hornos discontinuos la técnica más común aplicada es el calentamiento indirecto desde abajo y, en ocasiones, con ventiladores especiales para la circulación de gas caliente. El óxido se puede agitar lentamente mediante un eje central con rastrelladores; para los hornos de litargirio también se puede utilizar el rastrellado manual (con largas astas). El óxido crudo permanece en el horno hasta que el plomo metálico se oxida completamente. De este modo, el óxido crudo se procesa de forma discontinua. El tiempo de procesamiento para el litargirio oscila entre 90 y 120 minutos mientras que para el minio es de 8 a 36 horas dependiendo de la calidad del óxido crudo, el contenido de plomo libre y el nivel necesario de oxidación en el minio final. La Figura 7.16 muestra el esquema en bloque de la oxidación secundaria en un horno discontinuo.

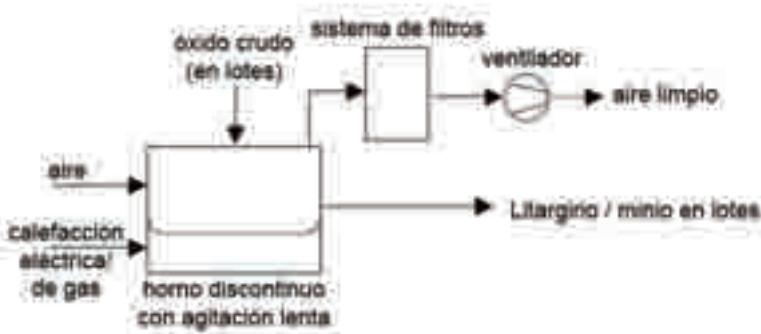


Figura 7.16: Oxidación secundaria en un horno discontinuo
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Horno tubular calentado

El funcionamiento de un transportador helicoidal calentado indirectamente para la calcinación es bastante simple y muy eficiente. El material se transporta continuamente en un tubo calentado mediante el movimiento de las paletas. Los hornos de litargirio y de minio de gran capacidad se componen de unos tubos calentados conectados en serie o en paralelo. El modo continuo de operación requiere un material de alimentación del óxido crudo con una calidad constante para garantizar la oxidación completa. El minio necesita un periodo de procesamiento (10 a 20 veces) superior que en el caso del litargirio (dependiendo de la calidad del óxido crudo y del grado final de oxidación requerida). En la Figura 7.17 se presenta un diagrama esquemático de la oxidación de segunda fase en un transportador tubular calentado.



Figura 7.17: Oxidación secundaria en un horno tubular [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Horno rotatorio calentado

El horno rotatorio para la oxidación secundaria funciona básicamente según el mismo principio que la preoxidación. El óxido crudo se alimenta continuamente en el tambor principal. El óxido se mueve gradualmente por el tambor mientras se gira lentamente y, al mismo tiempo, se calienta externamente. El tiempo de procesamiento se controla mediante el número de rotaciones por minuto, el nivel de relleno y el flujo de óxido a través de la unidad.

La Figura 7.18 muestra un esquema de la oxidación secundaria en un horno rotatorio.

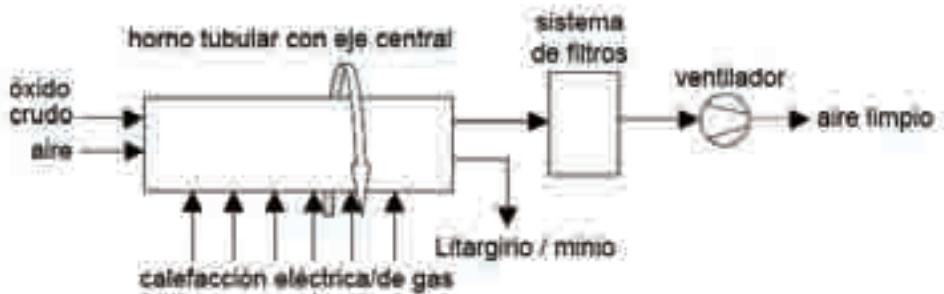


Figura 7.18: Oxidación secundaria en un horno rotatorio.
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2.3 Trituración/clasificación

Tras el proceso de oxidación, se requieren varios procesos de acabado adicionales, tales como la trituración o la clasificación para eliminar los aglomerados formados durante la oxidación secundaria. Debido al procesamiento secundario, al plomo libre y a la temperatura, se espera un cierto grado de aglomeración. Se utilizan una serie de procesos comunes de trituración/molienda – una característica común es que funcionan con succión para minimizar cualquier emisión potencial. Los aglomerados gruesos y duros también se pueden separar y reciclar en el proceso. Estas fases de trituración y clasificación se adaptan normalmente en unidades de filtración con grandes superficies y a menudo incluyen la limpieza automática. El litargirio se suele precisar en forma de polvo para garantizar una buena reactividad en el posterior tratamiento químico (p. ej. producción de estabilizadores). En cuanto al minio, se requiere normalmente la trituración para lograr una cierta densidad del producto. Tanto la trituración/molienda como la clasificación neumática son procesos comunes. En algunos casos, ambos procesos se aplican tal y como se indica a continuación.

Trituración

El proceso más simple es un proceso de trituración de fase única. Sin embargo, la trituración de litargirio puede causar depósitos dentro del alojamiento del molino. Los aglomerados gruesos y duros se reciclan en el proceso de calcinación. Por otro lado, el minio se muele fácilmente y normalmente causa muy pocos problemas, o incluso ninguno, con los depósitos en el molino o en la canalización. Se ha constatado que los molinos de disco articulado y los molinos turbo son los más adecuados para el litargirio y el minio. Funcionan con un volumen de flujo de

aire relativamente alto con succión. El producto se coloca en un silo de almacenamiento y el aire portador pasa a través de un sistema de filtración.

Clasificación neumática

En algunos casos se usan clasificadores neumáticos. El material dispersado en el aire portador está sujeto siempre a una tensión relativamente elevada que puede ayudar a romper los aglomerados sueltos. El material más ligero/en polvo se transporta con el aire a un sistema de filtración. Los aglomerados más duros se sedimentan y se eliminan. El empleo de los molinos de disco articulado, los molinos turbo y los clasificadores neumáticos, requiere una extracción efectiva del polvo del aire de escape. Esto se puede lograr utilizando un sistema de filtración dual, normalmente en forma de unidades de filtro de mangas de tela con una gran superficie, equipado con limpieza automática.

7.6.2.2.4 *Peletización*

Hay una serie de técnicas que se emplean para producir óxido de plomo peletizado. Este compuesto es muy común en la producción de litargirio pero también se puede utilizar para el minio. La peletización puede incluir la selección de los aglomerados producidos dentro del proceso de oxidación, la compactación mecánica, el uso de aditivos como por ejemplo el vidrio soluble, los hornos de peletización especializados donde el óxido de plomo se licua y posteriormente se pulveriza para producir una gránulo “fundido”; la sinterización en una cámara giratoria de combustión directa. En todos estos procesos es necesario volver a tamizar las granzas para seleccionar la fracción requerida por el cliente. Las partículas de gran tamaño y las partículas menudas se han de devolver al proceso.

A continuación se indican los procesos de peletización que se utilizan comúnmente para la producción de gránulos/granzas a partir del polvo de óxido de plomo (fundamentalmente litargirio, aunque también algunas pequeñas cantidades de minio):

- Los aglomerados se producen de forma natural mediante oxidación secundaria. La eliminación selectiva de estos aglomerados produce un producto peletizado. Este proceso se emplea únicamente para el litargirio.
- El litargirio se puede alimentar a la instalación de compactación mecánica donde el producto en polvo húmedo se presiona con los rodillos. El material compactado se rompe y se separa la fracción con el tamaño necesario.
- El litargirio se puede humedecer y alimentar a un tambor que gira lentamente y se calienta directamente. Esto permite que el óxido se aglomere y forme partículas duras que pueden seleccionarse mediante el cribado.

- Los aditivos como el vidrio soluble/sílice se pueden también añadir al óxido de plomo y se pueden colocar a través de una tabla/tambor rotatorio con calefacción para formar un producto paletizado.
- Para el vidrio técnico, se prefiere una partícula de litargirio fundida debido a su relativa dureza. Este tipo de granza requiere un gran horno calentado (directamente) con gas. El óxido crudo/litargirio se alimenta a una cámara de fusión donde la temperatura asciende a más de 900 °C. El litargirio se funde y sale de la cámara donde impacta mediante una inyección de aire o una placa de acero giratoria. Ambas provocan que el litargirio líquido forme pequeñas partículas que caen y se enfrián en una gran cámara.

Para los productos peletizados, las principales consideraciones para el usuario final son la facilidad de manipulación, las propiedades de flujo y de mezclado, la dureza y el espolvoreo así como el coste relativo. Se debe indicar que para todos las fases de producción descritas, la tecnología actual empleada en una situación determinada depende, en gran medida, de una serie de factores técnicos y comerciales (p. ej. disponibilidad de la energía y costes, volumen y calidad de producción, variabilidad de la carga de producción durante todo el año, etc.).

7.6.2.2.5 *Embalaje*

Los productos acabados de los procesos de oxidación se almacenan exclusivamente en silos o en tolvas alimentadas a través de sistemas cerrados de transporte mecánico y neumático. Los sistemas de almacenamiento y transporte se conectan a instalaciones de filtrado para garantizar que se mantienen bajo succión y se minimiza cualquier emisión posible de polvo. Los productos finales se pueden empaquetar y transportar en vagones de silo, grandes bolsas de tela, sacos de plástico, contenedores de acero, sacos de papel o bidones de acero. El embalaje para los óxidos de plomo debe ser aprobado para el transporte de mercancías peligrosas.

Los puntos de entrega y las máquinas de llenado y embalaje están equipados con sistemas de extracción de aire a fin de minimizar las emisiones fugitivas de polvo – consultese también la Sección 7.6.2.3 más abajo. Los materiales embalados contaminados con compuestos de plomo se desechan en sistemas cerrados - véase la Sección 7.6.3.1.3 más abajo [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.6.2.3 SISTEMA DE GESTIÓN PARA LA REDUCCIÓN DE EMISIONES DIFUSAS Y EXPOSICIÓN AL PLOMO

Los productores de óxido de plomo deben evitar o minimizar las emisiones de plomo para reducir el impacto medioambiental del plomo y proteger la salud de

sus empleados. Las medidas aplicadas para reducir las emisiones fugitivas son muy importantes en la producción del óxido de plomo. Tal y como se indica más arriba en la Sección 7.6.2.2.5, los sistemas de extracción de aire se emplean para minimizar emisiones fugitivas de polvo. Los circuitos cerrados, que se mantienen bajo presión negativa para todas las operaciones del proceso (desde el crisol de plomo hasta la manipulación, embalaje y almacenamiento del producto), previenen o reducen las emisiones difusas y son especialmente efectivos en combinación con sistemas de gestión para reducir la exposición al plomo. Además de las medidas aplicadas para la reducción de emisiones difusas, se introducen sistemas de control adicionales para minimizar la inhalación del polvo de plomo. Las medidas adicionales para proteger la salud de los empleados se pueden resumir tal y como se señala a continuación [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

- limpieza regular del lugar de trabajo para evitar la acumulación de polvo;
- control de las concentraciones de plomo en el aire y cumplimiento de los límites. El nivel de plomo máximo permitido en el aire en el lugar de trabajo es de $0,15 \text{ mg/m}^3$ en la Unión Europea. Algunos Estados miembros poseen regulaciones más estrictas (p. ej. $0,1 \text{ mg/m}^3$);
- utilización de un equipamiento de protección individual adecuado, en concreto, protección respiratoria;
- examen periódico de la salud general y de la exposición al plomo de los empleados. Hay niveles legales de exposición que la empresa debe tener en cuenta para reducir la exposición de cada persona y que cada persona debe eliminar del área donde estará expuesto al plomo;
- medidas de higiene eficientes para reducir la exposición al plomo del personal. Esto incluye la disposición de áreas limpias para comer y beber, el suministro de la ropa que debe llevarse puesta en la planta y que posteriormente se cambiará en el momento de abandonar la instalación, la zona sin humos en la planta, el lavado de las manos antes de comer.

7.6.3 Emisiones actuales y niveles de consumo

7.6.3.1 EMISIONES POR LA PRODUCCIÓN DEL ÓXIDO DE PLOMO

Las emisiones por la producción del óxido de plomo se resumen en la Figura 7.19.

7.6.3.1.1 *Emisiones a la atmósfera*

Debido a los efectos de la producción de compuestos de plomo en el medio ambiente y a su impacto en la salud, todo el proceso de producción de los óxidos de plomo se realiza en un circuito cerrado, en su mayor parte, que se mantiene bajo

presión negativa. Los óxidos crudos, los productos totalmente oxidados y los productos acabados se transportan normalmente a través de transportadores neumáticos, mediante alimentadores de hélice y elevadores de cangilones. Las unidades modernas de separación por filtro para separar el polvo/producto del flujo de aire portador son una práctica habitual. Por lo general, el sistema de filtración está formado por un filtro de producto principal y puede ir seguido de un filtro de seguridad secundario. El segundo filtro puede ser una unidad única conectada directamente al filtro del producto o un gran filtro de seguridad central.

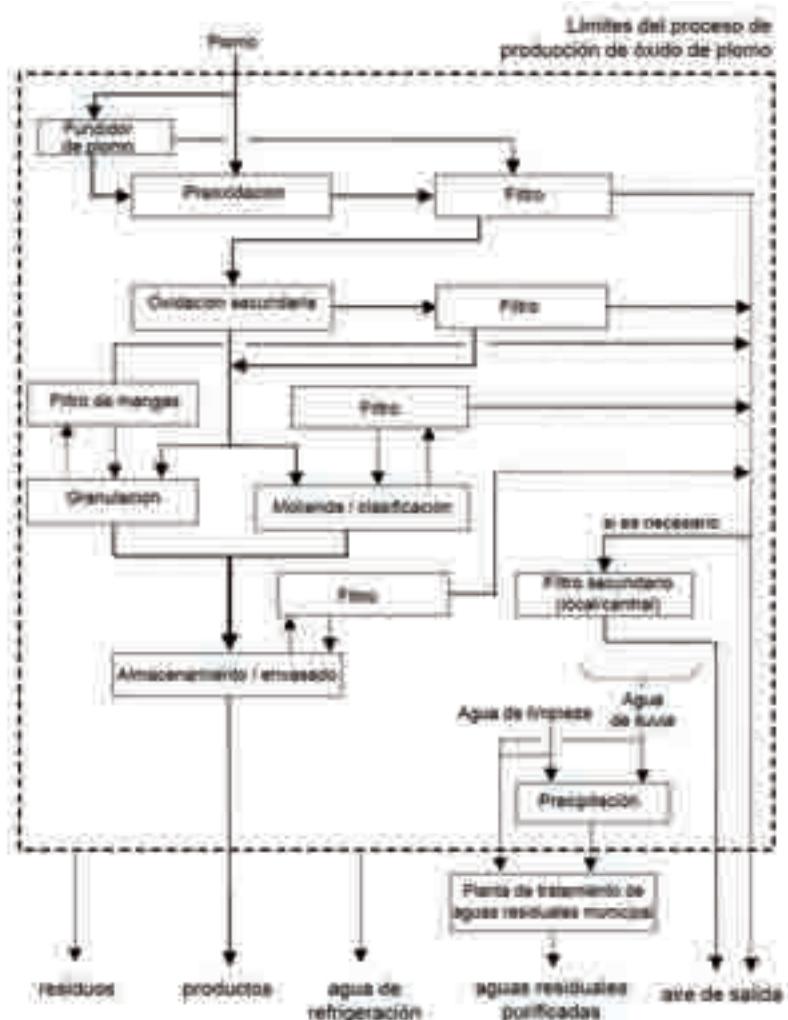


Figura 7.19: Emisiones por la producción del óxido de plomo
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

El principal filtro del producto es normalmente del tipo de cámara de filtros de mangas con sacos de filtro de tela. El material habitual de la manga de filtro utilizado en la producción del óxido de plomo suele ser un fieltro punzonado de poliéster. Este tipo de material de filtración se puede operar a temperaturas de hasta 140 °C.

Las unidades de filtración se ajustan normalmente con el control de la temperatura del aire de entrada y las alarmas para proteger las mangas del filtro, así como con la medición continua de la caída de la presión diferencial. En la Figura 7.20 se muestra el principio del sistema de filtro de tela utilizado en la industria del óxido de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004], véase también el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de aguas y gases Residuales en el sector químico (CWW).

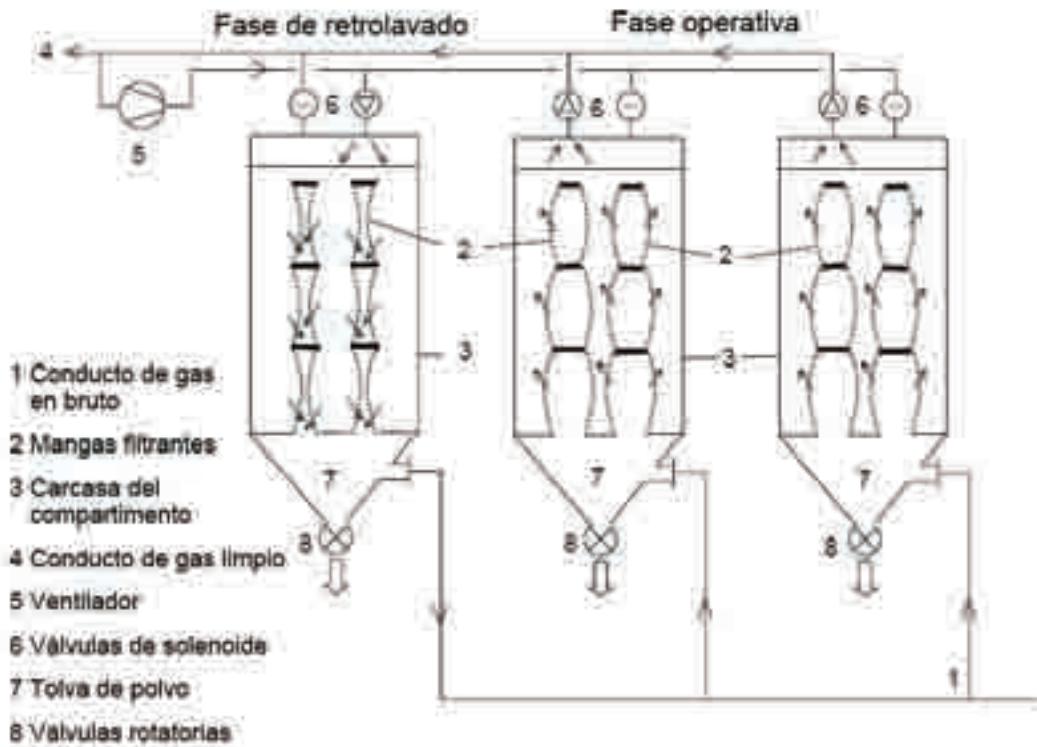


Figura 7.20: Ejemplo de un sistema de filtro de tela utilizado en la industria de óxido de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Dado el caso, los filtros secundarios suelen ser unidades de tipo cassette (véase la Figura 7.21). Estos también se ajustan con la medición continua de la caída de la presión diferencial. En tal caso es más probable que la presión diferencial detecte un incremento repentino de la presión causado por el arrastre de óxido desde una bolsa agujereada en el filtro del producto principal. El filtro secundario garantiza que no haya emisiones de óxidos al medio ambiente.

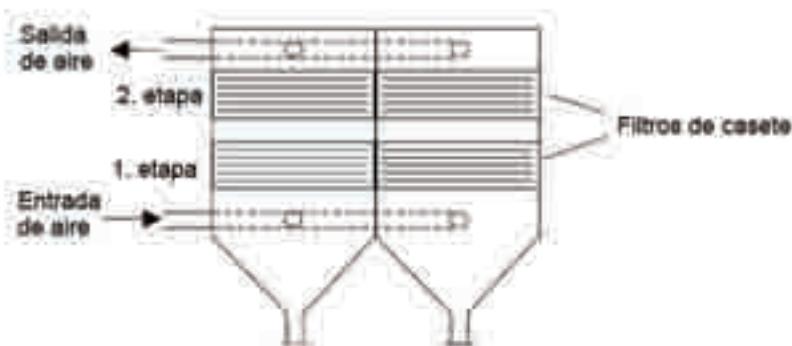


Figura 7.21: Principio del sistema de filtración de tipo cassette
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Dependiendo de la combinación de los sistemas de filtración, el aire de escape originado de la producción del óxido de plomo se limpia a unos valores comprendidos entre 0,7 y 6 g de Pb emitidos a la atmósfera por tonelada de Pb producida o utilizada.

7.6.3.1.2 *Vertidos al agua*

El agua se usa únicamente para enfriar los hornos de forma indirecta o para la inyección directa dentro del proceso. La producción de óxido de plomo es un proceso seco, de tal modo que no se emite agua. No obstante, los productores de óxido de plomo deben tener en cuenta los siguientes flujos:

- agua de lluvia;
- agua de las operaciones de limpieza;
- agua de refrigeración.

A diferencia del agua de refrigeración, el agua de lluvia y el agua de las operaciones de limpieza se deben purificar para reducir la concentración de Pb. En la mayoría de los casos, las aguas residuales se tratan por medios físicos y químicos. Con la ayuda de aditivos para el agua (por ejemplo, polímeros orgánicos) el contenido de plomo se reduce mediante la precipitación por debajo del límite

legal de 0,5 mg de Pb/l. El factor de emisión varía de 0,07 a 0,18 g de Pb emitido al agua por tonelada de Pb producida o utilizada. De conformidad con los requisitos legales locales, otras empresas vierten sus flujos parcialmente contaminados a la planta municipal de tratamiento de aguas residuales.

7.6.3.1.3 ***Residuos sólidos***

Los principales residuos sólidos de la producción del óxido de plomo son, en principio, similares a los encontrados en otras actividades industriales [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. El método seleccionado del tratamiento de residuos sólidos de la producción del óxido de plomo depende fundamentalmente del grado de contaminación con compuestos de plomo (residuos de la producción, materiales de embalaje del óxido de plomo) y sustancias peligrosas (por ejemplo, albañilería).

El índice de reciclado de los residuos depende del contenido y del coste del plomo. Según el tipo de residuos, se realizan los siguientes tipos de tratamiento de residuos (véase la Tabla 7.42 más abajo):

Reciclado	por ejemplo, residuos con un elevado contenido de Pb para el fundidor
Incineración	por ejemplo, material de embalaje contaminado con Pb (eliminación en sistemas cerrados)
Vertido	por ejemplo, albañilería (residuos inorgánicos que contienen Pb y otras sustancias peligrosas)

Tabla 7.42: Principales métodos de tratamiento de residuos sólidos utilizados en la industria de óxido de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

La cantidad de residuos que se deben incinerar, eliminar o reciclar fuera de los límites de proceso varía significativamente de un año a otro dependiendo del tipo de residuos, p. ej. albañilería. La mayoría de las plantas de producción de óxido de plomo presentan factores de emisión específicos para residuos sólidos inorgánicos de entre 2 y 6 kg Pb/t de Pb producido o utilizado.

7.6.3.2 CONSUMO DE ENERGÍA Y EMISIONES DE CO₂ ASOCIADAS

En la mayoría de las instalaciones, el gas se utiliza para calentar los hornos, mientras que la energía eléctrica se emplea para ventilar y para girar la maquinaria. Por lo tanto, el consumo de energía de una instalación de producción de óxido de plomo incluye una demanda de gas y de electricidad. La demanda energética específica (kWh) por tonelada de plomo se resume en la Tabla 7.43:

Consumo de energía por tonelada de Pb		
Gas	mín.	190 kWh
	máx.	640 kWh
Electricidad	mín.	160 kWh
	máx.	250 kWh
Energía total	mín.	350 kWh
	máx.	890 kWh

Tabla 7.43: Consumo de energía por tonelada de plomo de una instalación típica de producción de óxido de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004]

El rango entre los valores mínimos y máximos depende fundamentalmente de la capacidad de producción de la instalación, del volumen de producción efectivo y de las distintas tecnologías utilizadas. En la Tabla 7.44 se indican las emisiones de CO₂ calculadas por tonelada de producto dependiendo del consumo de gas de una instalación típica de producción de óxido de plomo.

Emisiones de CO₂	mín.	38 kg
	máx.	126 kg

Tabla 7.44: Emisiones de CO₂ por tonelada de plomo [96, CEFIC-ELOA, 2004]

En algunos casos, los hornos eléctricos se utilizan para la producción del óxido de plomo. La demanda de energía eléctrica para toda la instalación (hornos, ventilación, maquinaria) se sitúa en el rango de 390 a 420 kWh por tonelada de plomo. Estas unidades no emiten CO₂ (compárese con el consumo de energía señalado en la Tabla 7.43 más arriba).

7.6.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.6.4.1 LIMPIEZA DE GAS DE ESCAPE POR LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE PLOMO

Descripción

Todo el proceso de producción de óxidos de plomo, incluyendo el fundidor de plomo, la preoxidación, la oxidación secundaria, la peletización, la trituración/clasificación y el almacenamiento/embalaje se realiza en un circuito cerrado en su mayor parte y que se mantiene bajo presión negativa (véase la Figura 7.19 más arriba). Los óxidos crudos, los productos totalmente oxidados y los productos acabados se transportan normalmente a través de transportadores neumáticos, por alimentadores de hélice y elevadores de cangilones. Las unidades mo-

dernas de separación de filtro para separar el polvo/producto del flujo de aire portador son una práctica habitual.

El sistema de filtración consiste en un filtro de producto principal y puede ir seguido de un filtro de seguridad secundario. El segundo filtro puede ser una unidad única conectada directamente al filtro del producto o un gran filtro de seguridad central. El principal filtro del producto es normalmente del tipo de cámara de filtros de mangas con sacos de filtro de tela. Un material de mangas de filtro utilizado en la producción del óxido de plomo es un fieltro punzonado de poliéster. Este tipo de material de filtración se puede operar a temperaturas de hasta 140 °C. El principio del sistema de filtro de tela, utilizado en la industria del óxido de plomo, se muestra en la Figura 7.20. Dado el caso, los filtros secundarios son unidades de tipo cassette (véase la Figura 7.21). El filtro secundario garantiza que no se producen emisiones de óxidos al medio ambiente. (consúltese también la Sección 7.6.3.1.1 más arriba).

Ventajas medioambientales logradas

La aplicación de los filtros principal y secundario, en todo el proceso de producción del óxido de plomo, permite la limpieza de aire de escape y da como resultado la minimización de emisiones de plomo a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Con los sistemas de filtración arriba señalados y dependiendo de la configuración de los filtros utilizados, el aire de escape de la producción de óxido de plomo se limpia a unos valores comprendidos entre 0,7 y 6 g de Pb emitidos a la atmósfera por tonelada de Pb producida o utilizada.

En la instalación de óxido de plomo en Austria se ha constatado que combinando un filtro de mangas y un filtro secundario del tipo cassette, se alcanza un nivel de emisiones de polvo muy bajo de unos 0,05 mg/Nm³.

No obstante, de acuerdo con la experiencia actual recabada sobre la industria de óxido de plomo, cuando se utiliza un filtro principal de tela, seguido de un filtro secundario de tipo cassette o un filtro secundario central se pueden alcanzar, por lo general, niveles de emisión inferiores a 0,2 mg/Nm³.

Los valores de emisión <0,1 mg/Nm³ son difíciles de medir y los valores de 0,05 mg/Nm³ implican una tasa de sustitución de los filtros poco rentable y puede ser necesario reducir la tasa de producción. Además, los proveedores de filtros no

garantizarán emisiones de <0,15 mg/Nm³ para plantas basadas en la tecnología actual.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las plantas que producen óxido de plomo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la minimización del contacto del personal con el óxido de plomo.

Ejemplo de plantas

La planta de óxido de plomo en Austria.

Documentación de referencia

[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Véase también el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de aguas y gases Residuales en el sector químico (CWW).

7.6.4.2 LIMPIEZA DE AGUAS RESIDUALES

Descripción

El agua de lluvia y el agua de las operaciones de limpieza se deben purificar para reducir la concentración de Pb. En la mayoría de los casos, las aguas residuales se tratan por medios físicos y químicos. Con la ayuda de aditivos para el agua (por ejemplo polímeros orgánicos), el contenido de plomo se reduce mediante la precipitación por debajo del límite legal de 0,5 mg de Pb/l. De conformidad con los requisitos legales locales, otras empresas vierten sus flujos parcialmente contaminados a la planta municipal de tratamiento de aguas residuales (véase la Figura 7.19 más arriba).

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de las emisiones de compuestos de plomo al medio acuático.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

El factor de emisión varía de 0,07 a 0,18 g de Pb emitido al agua por tonelada de Pb producida o utilizada. No se han aportado otros datos.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las plantas que producen óxido de plomo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.3 RECICLADO DE RESIDUOS CON ELEVADO CONTENIDO DE Pb EN EL FUNDIDOR DE PLOMO

Descripción

En la Sección 7.6.3.1.3 más arriba se describen los principales residuos de la producción de óxido de plomo y los métodos aplicados para el tratamiento de residuos sólidos. Dado que en la producción industrial del óxido de plomo no se puede evitar la generación de residuos sólidos que contienen compuestos de plomo, lo más importante, desde el punto de vista medioambiental, es el reciclado de los residuos con un elevado contenido de Pb en el fundidor de plomo (consúltense la Figura 7.13 más arriba).

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de vertidos de los residuos sólidos que contienen compuestos de plomo.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

La mayoría de las instalaciones de producción de óxido de plomo presentan factores de emisión específicos para residuos sólidos inorgánicos de entre 2 y 6 kg Pb/t de Pb producido o utilizado.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen óxido de plomo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.4 SISTEMAS DISPONIBLES PARA EL USO DE ENERGÍA EN LA PRODUCCIÓN DEL ÓXIDO DE PLOMO

Descripción

En la mayoría de las instalaciones que producen óxido de plomo, el gas natural se utiliza para calentar los hornos mientras que la energía eléctrica se emplea para ventilar y girar la maquinaria. El consumo de energía de una instalación de producción de óxido de plomo incluye una demanda de gas y de electricidad. La demanda energética específica (kWh) por tonelada de plomo se resume en la Tabla 7.43 más arriba. En la Tabla 7.44 anterior se indican las emisiones de CO₂ calculadas por tonelada de producto, dependiendo del consumo de gas, de una instalación típica de producción de óxido de plomo.

En algunos casos, los hornos eléctricos se utilizan para la producción del óxido de plomo. La demanda de energía eléctrica para toda la instalación (hornos, ventilación, maquinaria) es, por tanto, mucho menor. Estas unidades no emiten CO₂ en el emplazamiento de producción de óxido de plomo.

Ventajas medioambientales logradas

Los sistemas de energía muy eficientes, utilizados de forma especial en los hornos de plomo, dan como resultado un menor impacto de la producción de óxido de plomo en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Cuanta más energía primaria se utiliza para la producción del óxido de plomo, mayores serán los niveles de las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

A fin de comparar con detalle las dos opciones operativas indicadas arriba, es necesario llevar a cabo un análisis de la demanda de combustibles primarios (gas natural utilizado directamente en el horno de plomo frente al carbón para producir electricidad fuera de la instalación de PbO que posteriormente se utili-

za para el horno de plomo) y tener en cuenta las emisiones asociadas de CO₂, SO_x, y NO_x a la atmósfera.

Datos operativos

Dependiendo de la capacidad de la instalación y de la tecnología utilizada, cuando el gas natural se utiliza para el horno de plomo, el consumo total de energía (gas y electricidad) en la producción del óxido de plomo varía entre 350 y 890 kWh por tonelada de plomo producida. En cambio, cuando se emplea un horno eléctrico, el consumo total de energía (electricidad) para la producción del óxido de plomo varía entre 390 y 420 kWh por tonelada de plomo producida.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen óxido de plomo basado en hornos que se calientan con gas natural y energía eléctrica.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética en este proceso que disminuye los costes de producción del óxido de plomo y reduce el impacto de la producción del óxido de plomo en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de óxido de plomo

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Tal y como se ha descrito anteriormente en esta sección, las conclusiones sobre las MTD aquí extraídas hacen referencia a la producción de óxido de plomo, más específicamente al minio (Pb₃O₄) y al litargirio (PbO), pero no hacen referencia a la producción de óxido para batería (Pb/PbO). Teniendo en cuenta los diversos procesos y operaciones unitarias aplicados en la producción del óxido de plomo, las conclusiones se centran principalmente en estas técnicas, para las que es posible justificar que cumplen los objetivos medioambientales y los objetivos de rendimiento asociados con las MTD, tal y como se indica a continuación.

Para la producción del óxido de plomo, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de polvo a <0,1 – 0,2 mg/Nm³ utilizando un filtro principal del producto, seguido por un filtro de seguridad (véanse las Secciones 7.6.3.1.1. y 7.6.4.1).
2. Reducir el contenido de Pb en aguas residuales hasta 0,07 – 0,18 g de Pb por tonelada de Pb producida, purificando el agua de lluvia contaminada y el agua de las operaciones de limpieza y utilizando un tratamiento físico-químico con la ayuda de aditivos para el agua, y permitiendo la precipitación y la separación de compuestos de plomo de las aguas residuales (véanse las Secciones 7.6.3.1.2 y 7.6.4.2).
3. Reciclar los residuos con un contenido elevado de Pb en el fundidor de plomo para reducir los residuos sólidos que contienen compuestos de plomo hasta 2 – 6 kg Pb por tonelada de Pb producida (véanse las Secciones 7.6.3.1.3 y 7.6.4.3).
4. Dependiendo de la tecnología utilizada para la producción del óxido de plomo y la capacidad de la instalación, aplicar sistemas energéticos de elevada eficiencia en los hornos de plomo para mantener el consumo general de energía dentro del rango de 350 a 890 kWh por tonelada de plomo producida cuando se utilizan hornos de gas natural y de 390 a 420 kWh por tonelada de plomo producida cuando se utilizan hornos eléctricos (véanse las Secciones 7.6.3.2 y 7.6.4.4).

7.7 Compuestos de magnesio

7.7.1 Información general

7.7.1.1 INTRODUCCIÓN

El magnesio es el octavo elemento más frecuente en la corteza terrestre (2,1%) y el tercer elemento más habitual en el agua de mar, fuente inagotable de magnesio como materia prima. Además del agua de mar, otras fuentes importantes de Mg se hallan en la dolomita, la roca de magnesita, las salmueras y los depósitos de sal. El magnesio nunca se ha hallado en su forma elemental y se suele presentar como cloruro, óxido hidratado, sulfato, silicato o carbonato, en sales simples y complejas [31, R. N. Shreve, 1945]. Desde el punto de vista industrial, los minerales de magnesio más importantes son el carbonato de magnesio ($MgCO_3$, magnesita), el carbonato de calcio-magnesio ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$, dolomita), el cloruro de magnesio $MgCl_2$ y su sal doble con cloruro de potasio ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, carnalita), el sulfato de magnesio ($MgSO_4 \cdot H_2O$, kieserita) y los silicatos de magnesio

como amianto u olivino [48, W. Buchner et al, 1989]. Los compuestos de magnesio se suelen usar ampliamente en la producción de magnesio metálico, compuestos refractarios y aislantes, además, cuentan con aplicaciones en el caucho, la tinta de imprenta, la industria farmacéutica e higiénica [31, R. N. Shreve, 1945].

Cloruro de magnesio

Producido a partir del agua de mar, lagos de sal, salmueras subterráneas, salmueras residuales de la industria de potasa y $MgCO_3$ o MgO . La producción del $MgCl_2$ está estrechamente vinculada a la producción del magnesio metálico. En 1984 se produjeron cerca de un millón de toneladas de cloruro de magnesio en el mundo occidental. De esta cifra, más del 80% se utilizó en la producción electro-lítica del magnesio. Los principales consumidores de Mg son EE.UU., Rusia y Alemania. Los principales productores son EE.UU., Rusia y Noruega. Para más información sobre la producción del magnesio primario en Europa consultese el BREF sobre Industrias de Metales no Férreos.

Carbonato de magnesio (magnesita)

La magnesita es el mineral de Mg más importante obtenido de la explotación minera a cielo abierto. En 1985 se extrajeron cerca de 12 millones de toneladas de magnesita cruda. Los principales países mineros son China, Rusia, Corea del Norte, Austria y Grecia. Sólo se producen pequeñas cantidades de $MgCO_3$ mediante la síntesis de sales de Mg y CO_2 . La magnesita natural se utiliza casi exclusivamente en la producción de MgO (magnesia), mediante la calcinación a más de 550 °C, para productos de magnesio de distinta calidad y fundamentalmente refractarios [48, W. Buchner et al, 1989].

Óxido de magnesio (MgO , magnesia)

La magnesia es el compuesto de magnesio industrial más importante. Se aplica principalmente en la industria refractaria y en trabajos con acero. La producción mundial de MgO en 1984 ascendió a aprox. 6,5 millones de toneladas. Las materias primas para la producción del óxido de magnesio son el carbonato de magnesio natural (magnesita) que se menciona más arriba o bien el cloruro de magnesio, o el hidróxido a partir del agua de mar y la salmuera, pero este último procedimiento está perdiendo importancia porque sus requisitos energéticos son tres veces mayores que los del proceso de magnesita. La dolomita también se puede utilizar como material de partida [48, W. Buchner et al, 1989]. Consultese también el BREF sobre las Industrias de fabricación de cemento y cal (CL).

Las distintas calidades de la magnesia difieren en cuanto al tipo y a la temperatura del proceso utilizado para calcinar el carbonato o el hidróxido de magnesio. A continuación se señalan los principales tipos de MgO [48, W. Buchner et al, 1989]:

- magnesia (cáustica) más reactiva químicamente, quemada a 600 – 900 °C y utilizada en la producción de fertilizantes y alimentos para animales, materiales de construcción (cemento Sorel, paneles de construcción ligeros), productos químicos y farmacéuticos y en el tratamiento de agua;
- magnesia calcinada a muerte, quemada a 1600 – 2000 °C, es el producto de MgO más importante utilizado en la industria refractaria (recubrimiento de hornos metalúrgicos, materias primas para ladrillos refractarios) – consultese el BREF sobre la Industria de Fabricación Cerámica (CER);
- magnesia electrofundida, fundida a 2800 – 3000 °C en un horno de arco eléctrico, utilizada para crisoles de elevada temperatura y como material aislante en la industria de calentamiento eléctrico.

El óxido de magnesio se emplea fundamentalmente en la producción de materiales refractarios (el BREF sobre la Industria de Fabricación de Cerámica (CER)) y cuenta con otras aplicaciones en la agricultura y en la industria de la construcción [6, CEFIC, 2002].

Los dos procesos de producción más importantes se utilizan:

- a partir de cloruro de magnesio, mediante una reacción de hidrólisis a elevada temperatura. La salmuera del cloruro de magnesio se puede obtener del agua de mar
- a partir del hidróxido de magnesio, mediante una reacción de deshidratación a elevada temperatura. El hidróxido de magnesio se puede obtener del tratamiento del agua de mar o de minerales.

Además de polvo y de gas de combustión, las emisiones a la atmósfera pueden contener una cantidad de ácido clorhídrico. Los vertidos al agua tienen, por norma general, una importancia secundaria. La producción de residuos no es predecible en tanto que se utilicen materias primas tan diferentes (desde minerales hasta agua de mar).

El resto de esta sección analiza los compuestos de magnesio producidos por un procedimiento húmedo, incluyendo: cloruro de magnesio ($MgCl_2$), óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$. Se incluye el cloruro de calcio ($CaCl_2$) porque se produce como subproducto.

Existe una interrelación con el BREF sobre las Industrias de Fabricación de Cemento y cal (CL) debido al uso de la cal de magnesio y calcio (dolomía) como materia prima en la producción de hidróxido de magnesio y en la producción de una dolomita calcinada a muerte de elevada pureza utilizada para la producción de refractarios (véase también el BREF sobre la Industria de Fabricación Cerámica (CER)).

Existe una interrelación con la producción de potasa o potasio dado que a partir de las salmueras finales, de la industria de la potasa, se puede producir cloruro de magnesio en grandes cantidades. También está interrelacionado con la producción de titanio dado que el cloruro de magnesio se produce como subproducto.

7.7.1.2 INFORMACIÓN DE FONDO SOBRE COMPUESTOS DE MAGNESIO

El cloruro de magnesio, $MgCl_2$, es uno de los principales componentes del agua de mar y se produce en la mayoría de las salmueras naturales y en los depósitos de sal formados por la evaporación del agua de mar. El cloruro de magnesio anhidro se utiliza principalmente como materia prima en la producción de metal de magnesio. También se emplea como suplemento alimentario para animales y en la preparación de cementos de oxicloruro. El cloruro de magnesio es uno de los compuestos de magnesio más importantes desde el punto de vista comercial [56, InfoMil, 2004].

El óxido de magnesio, MgO , también conocido como magnesia, suele estar presente en la naturaleza en forma de grupos de cristales en mármol. Las principales formas comerciales de la magnesia son la magnesia calcinada a muerte (DBM), la magnesia cáustica calcinada (magnesia ligeramente calcinada), magnesia quemada y la magnesita calcinada. La magnesia calcinada a muerte se utiliza ampliamente en aplicaciones refractarias en forma de refractarios granulares básicos o en ladrillo (consúltese el BREF sobre la Industria de Fabricación de Cerámica (CER)).

El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, se produce de forma natural como brucita mineral. El hidróxido de magnesio se aplica principalmente en la industria papelera y su principal uso cautivo es en la producción de óxido de magnesio, cloruro y sulfato [56, InfoMil, 2004].

El cloruro de calcio, $CaCl_2$, es una sal blanca y cristalina muy soluble en agua. Las soluciones que contienen un 30 – 45% en peso de $CaCl_2$ se usan comercialmente. Es extremadamente higroscópico y libera grandes cantidades de calor durante la absorción de agua y en la disolución. El cloruro de calcio se utiliza para la descongelación, en campos petrolíferos y cuenta con otras muchas aplicaciones.

La producción mundial de magnesia calcinada a muerte ascendió a más de 9 millones de toneladas en el año 2000 y la producción mundial de magnesia cáustica calcinada fue de 1,3 millones de toneladas. Hay cuatro materias primas utilizadas como fuente de Mg para la producción del óxido de magnesio: magnesita ($MgCO_3$), dolomita ($MgCO_3.CaCO_3$), agua de mar y salmueras de $MgCl_2$ extraídas de la solución [56, InfoMil, 2004].

Tal y como se indica en la Tabla 7.45, en Europa hay una serie de instalaciones que producen magnesia (MgO).

País	Número de productores	Materia prima*	Capacidad (en kt de $MgO/año$)	
			Magnesia cáustica calcinada	Magnesia calcinada a muerte
Austria	2	M	35	250
Francia	1	S	30	
Grecia	1	M	120	80
Irlanda	1	S		90
Israel	1	S	10	60
Italia	3	M+S/B	30	130
Países Bajos	1	D+B	5	150
Noruega	1	S	25	
Polonia	1	M		10
Rusia	2	M	10	2670
Serbia y Montenegro	1	M	40	200
Eslovaquia	2	M		440
España	2	M	155	60
Turquía	4	M	50	310
Ucrania	2	M+S/B	20	200
Reino Unido	1	S/B	70	80
Total Europa	26		600	4730

* Materia prima M=magnesita, S=agua de mar, B=salmuera, S/B=agua de mar o salmuera, D=dolomita

Nota: En la Europa de los 25, el procedimiento en húmedo para producir magnesia calcinada a muerte (DBM) se utiliza actualmente sólo en Irlanda y en los Países Bajos, mientras que las plantas de magnesia calcinada a muerte en Italia y Reino Unido, basadas en el procedimiento en húmedo, están cerradas.

Tabla 7.45: Instalaciones europeas para la producción de las diferentes calidades de óxido de magnesio
[56, InfoMil, 2004]

En la Tabla 7.46 se indica la producción de magnesia calcinada a muerte y magnesia cáustica calcinada en el resto del mundo en el año 2000.

País	Número de productores	Materia prima*	Capacidad (kt de MgO/año)	
			Magnesia cáustica calcinada	Magnesia calcinada a muerte
Australia	2	M	50	120
Brasil	2	M	60	275
China	12	M	200	2485
India	9	M	25	260
Japón	2	S/B	65	265
Corea (N+S)	2	M+S/B		550
Estados Unidos	3	M+S/B	210	265
Total resto del mundo	32		610	4220

* Materia prima M=magnesita, S=agua de mar, B=salmuera, S/B=agua de mar o salmuera
Nota: Fuera de Europa, el procedimiento en húmedo para producir magnesia calcinada a muerte se utiliza sólo en Japón y en EE.UU.

Tabla 7.46: Producción de magnesia durante el año 2000 en el resto del mundo [56, InfoMil, 2004]

La planta de magnesia en Veendam, Países Bajos (una instalación de referencia para el procedimiento en húmedo aplicado en la Unión Europea) produce magnesia sintética calcinada a muerte, magnesia cáustica calcinada, cloruro de magnesio, hidróxido de magnesio y cloruro de calcio. Las materias primas utilizadas son salmuera de $MgCl_2$ y dolomita, que son muy puras.

En la Tabla 7.47 se indica la capacidad de producción de la planta de magnesia en los Países Bajos en 2002.

MgO (magnesia calcinada a muerte + cáustica)	155
$MgCl_2$ (100%)	30
$Mg(OH)_2$ (100%)	3
$CaCl_2$ ($\times 10^3$ m ³ /año) (100%)	31

Tabla 7.47: Capacidad de producción (kt/año) de la planta de magnesia en los Países Bajos en 2002 [56, InfoMil, 2004]

No obstante, cabe señalar que actualmente sólo se aplica el procedimiento en húmedo (tratado en el presente documento) para el total de magnesia calcinada a muerte producida en la UE, que supone 1080 kt/año en dos Estados miembros (Países Bajos: 150 kt/año e Irlanda: 90 kt/año). Esto supone aproximadamente el 22% de la capacidad total de magnesia calcinada a muerte en la Unión Europea.

Por el contrario, el procedimiento en seco para producir magnesia calcinada a muerte se emplea actualmente en Austria, Grecia, Polonia, Eslovaquia y España y supone aproximadamente el 78% de la capacidad total de magnesia calcinada a muerte en la UE [85, EIPPCB, 2004-2005].

El procedimiento en húmedo utilizado por la instalación neerlandesa en Veendam a partir de materias primas puras, es decir, salmuera $MgCl_2$ y dolomita ($CaO \cdot MgO$), se trata de forma íntegra en el presente documento. Por el contrario, el procedimiento en seco para la producción de magnesia calcinada a muerte (MgO), a partir de la magnesita natural extraída ($MgCO_3$), no se aborda en el presente documento – consúltese la revisión del BREF sobre las Industrias de Fabricación de Cemento y cal (CL).

Esto se debe fundamentalmente a que el procedimiento en seco para la magnesia calcinada a muerte empleado, por la mayor parte de los productores de la UE, tiene sus principales interrelaciones dentro de la industria minera más allá de los límites de la industria química [85, EIPPCB, 2004-2005].

Por consiguiente, cabe señalar que las conclusiones sobre las MTD sobre compuestos de magnesio extraídas en el presente documento y basadas en la información relevante al procedimiento en húmedo, no se pueden considerar ilustrativas para el procedimiento seco.

7.7.2 Procesos industriales empleados

Tal y como se indica más arriba el procedimiento en húmedo descrito en esta sección es el de la planta de magnesia en Veendam, Países Bajos. Esta instalación produce magnesia calcinada a muerte como producto final a partir de dos materias primas: cal de magnesio de calcio (dolomía) y salmuera de cloruro de magnesio. La dolomía se importa mientras que la empresa extrae de sus minas el cloruro de magnesio.

La Figura 7.22 muestra de forma esquemática el diagrama general de los procesos de producción aplicados en la planta de magnesia en Veendam, Países Bajos. El diagrama se divide en tres áreas: extracción minera, secciones húmedas y secciones secas.

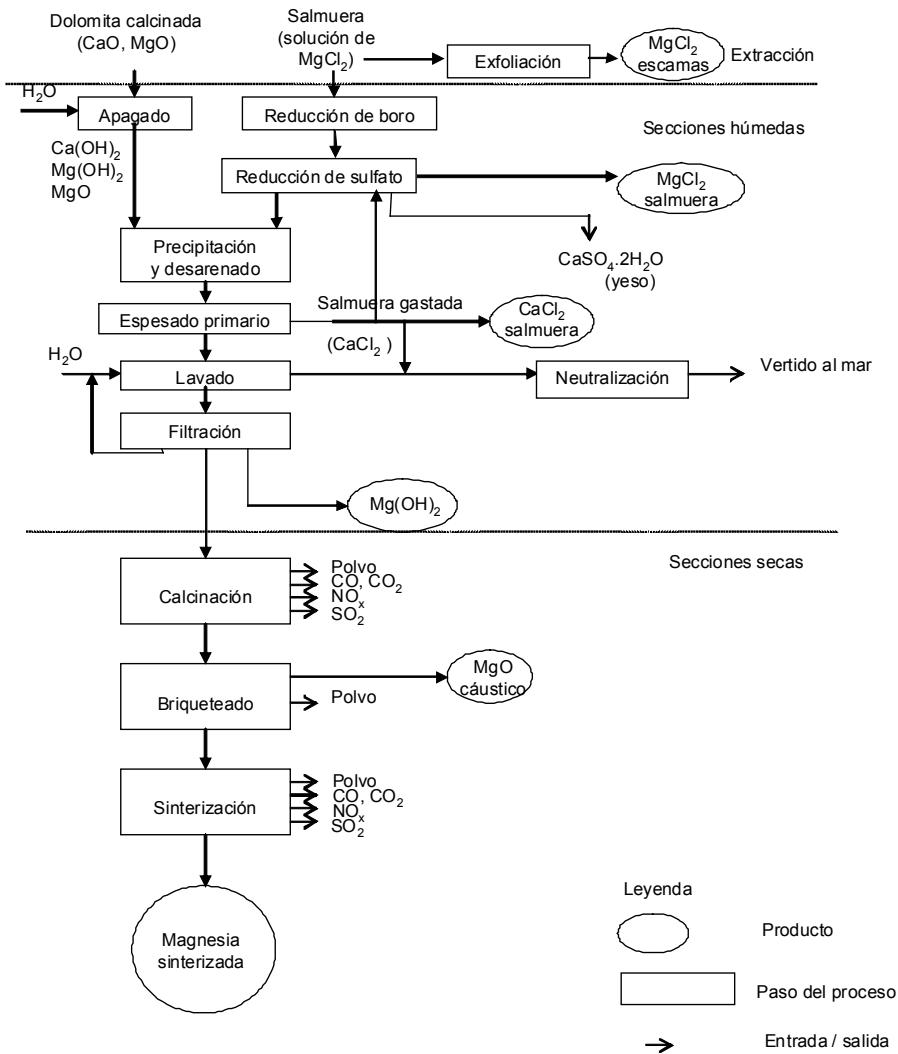


Figura 7.22: Diagrama de flujo de la producción de óxido de magnesio (magnesia calcinada a muerte) en los Países Bajos [56, InfoMil, 2004]

7.7.2.1 Extracción por disolución

La extracción por disolución (presentada en el diagrama como extracción) es la forma más sencilla de extraer sales de las profundidades. La extracción por disolución se consigue aplicando esencialmente técnicas de perforación de petróleo y gas para perforar agujeros a una profundidad de cientos a miles de metros. La inyección de agua da como resultado la disolución de la sal. Para conseguirlo, se colocan dos tubos metidos en una cubierta.

A través de un tubo se bombea el agua hacia abajo mientras que en el otro tubo la salmuera disuelta se presiona hacia la superficie (consúltese también el Capítulo 2 – Carbonato de sodio, que aplica dichas técnicas para la extracción por disolución de la salmuera de sal). La extracción por disolución de sal crea cavidades que, una vez que se agotan los depósitos de sal, se suelen usar como contenedores de almacenamiento (p. ej. para petróleo o gas).

7.7.2.2 PRODUCCIÓN DE CLORURO DE MAGNESIO (SÓLIDO)

El cloruro de magnesio también se produce en forma sólida y ese proceso se denomina escamado. El agua de condensación del proceso de evaporación precalienta el 34% en peso de la salmuera de cloruro de magnesio a aproximadamente 95 °C. El agua se evapora de la salmuera hirviendo a una temperatura de 170 °C para obtener una solución saturada del 47% en peso. Este líquido caliente concentrado se transporta a un tambor rotatorio enfriado con agua donde las escamas de cloruro de magnesio sólido (bishofita, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) se forman mediante cristalización. El suministro de energía para el evaporador proviene del aceite térmico a 240 °C mediante el intercambio de calor. El aceite térmico se calienta en tres hornos de gas natural.

7.7.2.3 PRODUCCIÓN DE MAGNESIA CALCINADA A MUERTE Y DE OTROS COMPUESTOS DE MG (SECCIONES HÚMEDAS)

7.7.2.3.1 Reducción de boro/sulfato

La salmuera de cloruro de magnesio crudo para la producción de MgO se trata en un intercambiador de iones para eliminar el boro. El ácido clorhídrico regenera la resina selectiva del boro. El ácido clorhídrico gastado se recoge y se utiliza para neutralizar el efluente.

Para reducir el sulfato en la salmuera de cloruro de magnesio, se utiliza la salmuera de cloruro de calcio. Un filtro de correa de vacío espesa y deshidrata el precipitado de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) que se forma. El desbordamiento del espesador es salmuera purificada lista para utilizar en la fase de precipitación del

hidróxido de magnesio. El precipitado de yeso se transporta hasta la ubicación de extracción minera y se bombea dentro de las cavidades.

La reacción química de la desulfuración de salmuera es:



El boro se reduce para mejorar la pureza química del hidróxido de magnesio y la refractariedad del óxido de magnesio sinterizado. El contenido de sulfato en la salmuera de cloruro de magnesio sin tratar debe disminuir para reducir las emisiones de SO_2 producidas por la sinterización en una fase posterior del proceso. Las elevadas temperaturas de sinterización pueden incluso causar emisiones del elemento azufre , si éste estuviera presente.

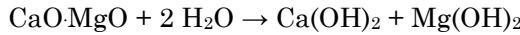
7.7.2.3.2 *Purificación*

Algunas aplicaciones requieren la purificación adicional de la salmuera de cloruro de magnesio. La filtración elimina el hierro no disuelto. Se logra una nueva purificación mediante la oxidación del hierro disuelto en precipitado de Fe (III) seguido de la filtración con membrana.

7.7.2.3.3 *Apagado de dolomita*

La otra materia prima, la dolomía sólida (óxido de calcio/óxido de magnesio) se debe apagar antes de poderse utilizar en el proceso.

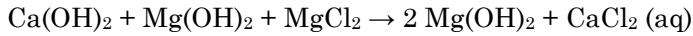
Durante el apagado, el componente de óxido de calcio se hidrata completamente mientras que sólo una parte del óxido de magnesio se hidrata. La reacción química es:



Para la extracción de dolomita consultese el BREF sobre las Industrias de Fabricación de Cemento y cal (CL).

7.7.2.3.4 *Precipitación del hidróxido de magnesio*

La dolomía apagada se mezcla con la salmuera de cloruro de magnesio pretratada (MgCl_2). La reacción química neta es:



Durante el proceso de lavado, el óxido de magnesio se hidrata de nuevo para formar hidróxido de magnesio. El precipitado del hidróxido de magnesio se lava, se filtra y se alimenta a los calcinadores. El cloruro de calcio se reutiliza parcialmente para la desulfuración de la salmuera. La otra parte se emplea en la producción de cloruro de calcio concentrado y en forma de bolitas.

7.7.2.3.5 *Lavado y espesamiento*

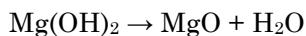
El lodo que contiene sólidos de hidróxido de magnesio y cloruro de calcio disuelto se lava en contracorriente para eliminar todos los cloruros. Durante este proceso se añade un floculante para mejorar la decantación y la compactación de la suspensión del hidróxido de magnesio. La suspensión de magnesio se deshidrata en tres filtros de vacío del tambor rotatorio para formar una torta de filtro con aproximadamente un 54% en peso de sólidos. La salmuera gastada se recicla parcialmente en la fase de desulfatación mientras que la otra parte es, junto con el agua de lavado, el efluente que se neutraliza para evitar que se sedimente.

7.7.2.4 Secciones de secado aplicadas en la producción de compuestos de magnesio

Los procesos de secado aplicados en la producción de compuestos de magnesio incluyen: calcinación, briquetación y sinterización.

7.7.2.4.1 *Calcinación*

Una parte de la torta de filtro del hidróxido de magnesio se alimenta directamente en la parte superior del horno Herreshoff multietapa. El material se seca posteriormente y se calcina para formar óxido de magnesio cáustico. La otra parte de la torta de filtro se alimenta al presecador. Para ello se mezcla con el $Mg(OH)_2$ ya seco y se dosifica con los gases residuales calientes en el presecador. Esta torta de filtro del hidróxido de magnesio presecada se alimenta parcialmente en el horno de calcinación. Este proceso de calcinación se efectúa a temperaturas controladas de hasta 1100 °C, utilizando quemadores por gas natural/por aire. La reacción química de la calcinación es:



El polvo cáustico producido se transporta a la sección de briqueteado o se vende como polvo de MgO cáustico.

7.7.2.4.2 *Briqueteado*

El polvo cáustico de óxido de magnesio se compacta en dos fases en briquetas modeladas casi en forma de almendra.

Durante la precompresión, el MgO cáustico se mezcla con material cribado procedente de la segunda etapa. Este material comprimido se comprime posteriormente en una segunda etapa. A continuación, se criban las denominadas briquetas “verdes”. Los finos vuelven a la etapa de precompresión mientras que la fracción gruesa se alimenta a hornos de cuba para la sinterización o se suministra al mercado y se vende tal cual está.

7.7.2.4.3 *Sinterización*

Las briquetas verdes se sinterizan (se calcinan a muerte) en un horno de cuba con una sección transversal ovalada. El horno de cuba emplea gas para la combustión. Una mezcla de gas natural y aire primario se quema con aire secundario precalentado. Las briquetas verdes se alimentan de forma continua al horno de cuba. Las briquetas se curvan lentamente en el horno mientras se van comprimiendo debido a la elevada temperatura. En la sección inferior del horno, las briquetas calientes se enfrian por el aire secundario. Este aire secundario precalentado es responsable de la completa combustión del gas natural. El tiempo de residencia en el horno de cuba se controla mediante una barra de arrastre, que es un larguero móvil sobre una tabla, que saca el producto del horno. Se alcanza una temperatura de hasta 2200 °C para producir magnesia calcinada a muerte densa de elevada pureza. Tras abandonar el horno de cuba, el producto se enfria y se almacena en depósitos. Se extrae el polvo de los gases residuales calientes procedentes de enfriador del producto y se mezclan con los gases residuales del horno.

7.7.3 Consumo actual y niveles de emisión

Los principales problemas medioambientales asociados con la producción de los compuestos de magnesio son los contaminantes atmosféricos, el uso de agua y de energía y la producción de residuos.

7.7.3.1 USO DE MATERIAS PRIMAS Y CONSUMO DE ENERGÍA

Para la producción de una tonelada de magnesia calcinada a muerte se necesitan 1,2 toneladas de dolomía así como 1,2 toneladas de salmuera de $MgCl_2$. La energía utilizada en la extracción de minerales se emplea fundamentalmente en la compresión y el bombeo. El principal consumo de energía para la producción de

compuestos de magnesio se utiliza para los procesos de calcinación y de sinterización. La entrada de energía proviene de la electricidad y del gas natural. El consumo general de energía para la producción de óxido de magnesio alcanza cerca de 11,5 GJ/tonelada de MgO [56, InfoMil, 2004].

7.7.3.2 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Las emisiones a la atmósfera son principalmente gases residuales de la calcinación y la sinterización que contienen NO_x, CO, CO₂, SO₂ y magnesia que contiene polvo de MgO. También se emiten pequeñas cantidades de cloruros y fluoruros debido a la descomposición de las sales causada por la elevada temperatura de sinterización.

Las emisiones a la atmósfera derivadas de la escamación son relativamente pequeñas en comparación con la calcinación y la sinterización. Las emisiones de NO_x alcanzan de 1 a 2 toneladas al año, mientras que la concentración es de aproximadamente 70 mg/Nm³. La emisión de CO₂ incluye el uso de gas natural entre 3,5 a 4 kt/año. El vapor de ácido evaporado (HCl) se condensa, se neutraliza con sosa cáustica y se utiliza como agua de inyección para la extracción minera.

7.7.3.2.1 *Polvo*

La emisión total de polvo de la planta de magnesia en los Países Bajos es de unos 0,3 kg de polvo/tonelada de magnesia (expresado en MgO) producida [56, InfoMil, 2004]. La concentración total de polvo por término medio es de 35 mg/Nm³, fundamentalmente debido a los nuevos precipitadores electroestáticos.

Las principales fuentes de emisiones de polvo son emisiones de gas residual de la calcinación y la sinterización. En la sección de briqueteado, el aire se recoge para evitar las emisiones de polvo de MgO. El aire filtrado se emite por separado desde el tubo de chimenea. La entrada de dolomía y la carga del producto final magnesia calcinada a muerte provoca emisiones de polvo mínimas en comparación con los gases residuales. El aire también se recoge de la cinta transportadora así como del equipo de carga para evitar emisiones de polvo. Después de filtrar el polvo, este aire se emite a la atmósfera a nivel del techo.

7.7.3.2.2 *NO_x, CO y CO₂*

Debido a los procesos de combustión del gas natural y del aire, durante la calcinación y la sinterización se producen emisiones de óxidos de nitrógeno así como

óxidos de carbono. El contenido de carbono del gas natural, cerca de 2 kg de CO₂/Nm³, también contribuye a las emisiones de CO₂.

7.7.3.2.3 SO₂, Cl⁻ y F⁻

Como consecuencia de la elevada temperatura de sinterización, incluso las sales de los restos de cloruros, sulfatos y fluoruros se evaporan o se descomponen en componentes volátiles. Una parte de los componentes volátiles se condensa en la parte superior del horno de cuba o en el canal del gas residual antes del lavador.

7.7.3.2.4 Calcinación y sinterización

Las emisiones indicativas de la planta de magnesia en los Países Bajos en el año 2002, procedentes de los hornos de calcinación y de los hornos de sinterización, se presentan por separado porque cada una se emite a través de un tubo de chimenea separado [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Emisiones de gas residual en hornos de calcinación (kg/tonelada de producción de MgO):

- SO₂ n.d. (no disponible)
- CO 2 – 9
- NO_x 0,1 – 0,4

Emisiones de gas residual en hornos de sinterización (kg/tonelada de producción de MgO):

- SO₂ 0,6
- CO 1,5 – 5,5
- NO_x 2,0 – 4,0

La emisión total indicativa de NO_x para la calcinación y la sinterización es de 2,1 – 4,4 kg NO_x (expresado en NO₂)/t de MgO. No obstante, de conformidad con el Índice Estándar de Rendimiento (PSR 2005), la emisión de NO_x del proceso es superior a 5,2 kg de NO₂/tonelada de MgO producida [85, EIPPCB, 2004-2005].

La emisión total indicativa de CO para la calcinación y la sinterización es de 3,5 – 14,5 kg de CO/t de MgO.

La emisión total indicativa de CO₂ para la calcinación y la sinterización es de 570 kg/tonelada de MgO.

7.7.3.3 VERTIDOS AL AGUA

Casi 3 millones de m³ de aguas residuales (véase más abajo) se vierten cada año por una tubería hasta el agua superficial en el estuario de Ems-Dollard en los Países Bajos. La mayor parte de esta agua es salmuera de cloruro de calcio consumida procedente del espesador de hidróxido de magnesio.

Los otros flujos proceden de la purificación de cloruro de magnesio, de la reducción de boro/sulfato y del agua de lavado consumida del proceso de lavado del hidróxido de magnesio. Se analiza si el efluente contiene Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, B³⁺ y cromo y zinc. Estas sustancias provienen de las materias primas utilizadas, dolomía (Cr y Zn) y salmuera de cloruro de magnesio (los otros elementos). El contenido de sólidos en suspensión es normalmente inferior a 0,01 kg/m³.

Las concentraciones medias y la carga anual media basadas en la concentración y el flujo medios en la planta de magnesia en los Países Bajos para 2002 se indican en la Tabla 7.48.

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ³⁺	Cr	Zn
Conc. En mg/l							2,5	0,064	0,032
Carga en kg/año								213,5	105,5
Conc. En g/l	0,33	21,11	0,54	2,21	41,99	0,35			
Carga en tonelada/año	1099	70285	1785	7359	139807	1163	8,6		

Nota: en 2002 la planta de magnesia en los Países Bajos vertió 3.329.400 m³/año, de los cuales 340.000 m³ procedían de una empresa adyacente. Teniendo en cuenta una carga de aguas residuales, a partir de la producción de MgO, de cerca de 3 millones de m³/año y una planta de MgO con una capacidad de 155 kt/año (véase la Sección 7.7.1.2 más arriba), una carga específica de aguas residuales vertidas por 1 tonelada del producto es ~20 m³/t de MgO.

Tabla 7.48: Vertidos al agua – concentraciones medias y carga anual media (Países Bajos) [56, InfoMil, 2004]

7.7.3.4 RESIDUOS SÓLIDOS

El yeso de la desulfatación (3.200 toneladas al año) se desecha en las cavidades de MgCl₂. Hay una cantidad relativamente pequeña de residuos peligrosos procedentes de la extracción minera y de la producción de compuestos de magnesio (7,8 toneladas en 2002). El líquido del lavador agotado se espesa y se centrifuga para obtener material sólido que se almacena en grandes bolsas. A pesar de la concentración de fluoruro (F) (presente en la dolomía), también se puede desechar como residuos. La gestión de la instalación neerlandesa de magnesia en Veendam está estudiando otras aplicaciones para tratar cerca de 700 toneladas/año de flujo. La cantidad de residuos no peligrosos alcanza básicamente las

10,3 toneladas de residuos de dolomía. Los otros flujos de producto se reutilizan internamente o se venden como subproductos, véase la Figura 7.22.

7.7.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.7.4.1 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN PARA LAS EMISIONES DE POLVO

Descripción

A continuación se describen las técnicas de reducción para la calcinación, briqueteado y sinterización.

Calcinación

El gas residual caliente proveniente del horno de calcinación, incluyendo el polvo de MgO, se utiliza en el presecador de hidróxido de magnesio para evaporar el agua de la torta de filtro. Tras el presecador, un ciclón separa las partículas de polvo sólidas de los gases residuales, que se devuelven al horno de calcinación. Posteriormente, el polvo fino se recoge en un precipitador electroestático (ESP). El gas residual limpio se libera a la atmósfera a través del tubo de chimenea. El polvo separado se transporta al filtro de mangas y se alimenta parcialmente en el horno de calcinación. Los precipitadores electroestáticos se sustituyeron por unos nuevos, y por tanto, ahora eliminan cerca del 99% del polvo de los gases residuales del horno de calcinación.

Briqueteado

En algunos lugares de la sección de briqueteado, el aire se recoge para evitar que el polvo se emita al área de producción. Este aire de escape se limpia mediante un filtro de mangas. El polvo separado se devuelve a la sección de briqueteado mientras que el aire limpio se emite por separado desde el tubo de chimenea.

Sinterización

Los gases de combustión abandonan el horno de cuba en la parte superior por el canal de gas residual. Los gases residuales calientes se tratan en tres pasos. En primer lugar, las partículas de polvo más grandes se separan en una cámara de expansión. A continuación, un ciclón separa las partículas más pequeñas. El denominado “polvo de horno de cuba” se puede alimentar al proceso o bien se puede recoger y vender. En la etapa de limpieza posterior se utiliza un lavador Venturi que, además de HCl y SO₂, también elimina sustancias volátiles y polvo. Para realizarlo, el agua se inyecta en el lavador Venturi. A continuación se pulverizan los gases con el líquido de recirculación del lavador. El gas residual tratado saturado con vapor de agua se lleva a través de un aireador y se mezcla con

aire caliente del enfriador del producto. El flujo combinado se emite a la atmósfera a través del tubo de chimenea de los hornos de cuba.

Ventajas medioambientales logradas

Las técnicas de reducción utilizadas para la emisión de polvo en la producción de compuestos de magnesio permiten la reducción del polvo de MgO emitido a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

En la sección de calcinación, se logra una concentración media mensual de polvo de <35 mg/Nm³. En la sección de sinterización, las emisiones de polvo se reducen en cerca de 115 mg/Nm³. Otras investigaciones para reducir las emisiones de SO₂ se centran también en disminuir las emisiones de polvo hasta los 50 mg/Nm³.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen magnesia calcinada a muerte.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

La planta de magnesia calcinada a muerte en Veendam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.2 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN PARA LAS EMISIONES DE SO₂ DE LA SINTERIZACIÓN

Descripción

Tal y como se describe en la Sección 7.7.4.1 más arriba, la tercera fase de limpieza utiliza un lavador Venturi que, además de HCl y SO₂, también elimina sustancias volátiles y polvo. Para realizarlo, el agua se inyecta en el lavador Venturi. A continuación se pulverizan los gases con el líquido de recirculación del lavador. El gas residual tratado saturado con vapor de agua se lleva a través de un aireador y se

mezcla con aire caliente del enfriador del producto. El flujo combinado se emite a la atmósfera a través del tubo de chimenea de los hornos de cuba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de las emisiones de SO₂ a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han observado efectos colaterales o inconvenientes por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

En los lavadores Venturi tras los hornos de cuba para la sinterización, se elimina también el SO₂ pero sólo un 20%. Se están realizando investigaciones para determinar si, desde el punto de vista técnico y económico, es factible reducir el SO₂ hasta <200 mg/Nm³.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen magnesia calcinada a muerte.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

La planta de magnesia calcinada a muerte en Veendam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.3 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN PARA LAS EMISIONES DE NO_X Y CO

Descripción

A continuación se describen las técnicas de reducción para la escamación, la calcinación y la sinterización.

Escamación

Se han reducido las emisiones de NO_X de la escamación reemplazando un quemador por un quemador de baja emisión de NO_X mínimo para el horno de gas.

Calcinación

Para los hornos de calcinación, la regulación de los quemadores es un procedimiento estándar. La emisión de CO de los calcinadores es elevada debido a que

las condiciones de combustión no son óptimas. Con el nuevo equipo que regula el índice de aire/gas mediante el flujo, aumentará la eficiencia de combustión y la emisión de CO será inferior [56, InfoMil, 2004].

Sinterización

Según un estudio realizado a finales de los noventa, parece que la SCR (reducción catalítica selectiva) utilizada como la técnica para la reducción de NOx para los gases de combustión procedentes de los hornos de sinterización es muy incierta, tanto desde el punto de vista técnico como económico. Esto se debe a que se desconoce la vida útil del catalizador y a que los gases residuales pueden resultar muy contaminantes [56, InfoMil, 2004]. Por tanto, las emisiones de NOx y CO de los hornos de cuba para la sinterización se han visto reducidas por medidas integradas en el proceso. La cantidad de excedente de aire secundario se reduce para lograr unas condiciones de combustión estequiométricas. El excedente de aire secundario se utiliza para enfriar el producto caliente del horno. Por ello, la disminución de la temperatura se debe compensar con la inyección de agua adicional. La emisión de CO que lleva consigo se puede disminuir cambiando la profundidad de los quemadores [56, InfoMil, 2004].

Ventajas medioambientales logradas

Reducción sustancial de las emisiones de NOx y CO a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

En la sección de sinterización, la emisión de CO se sitúa en el rango de 1,5 a 5,5 kg/tonelada de MgO producida y la emisión de NOx se sitúa en el rango de 2 a 4 kg/tonelada de MgO producida. Véase la Sección 7.7.3.2.4.

La emisión total indicativa de NOx para la calcinación y la sinterización es de 2,1 a 4,4 kg NOx (expresado en NO₂)/t de MgO. La emisión total indicativa de CO para la calcinación y sinterización es de 3,5 a 14,5 kg de CO/t de MgO.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen magnesia calcinada a muerte.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

La planta de magnesia calcinada a muerte en Veendam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[56, InfoMil, 2004].

7.7.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de compuestos de magnesio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Las conclusiones sobre las MTD relativas a los compuestos de magnesio hacen referencia, en principio, a la producción de magnesia calcinada a muerte (MgO) a partir de salmuera $MgCl_2$ y la dolomita y se dividen en tres grupos: conclusiones conjuntas sobre los procesos en húmedo y en seco, conclusiones asociadas al proceso en la fase húmeda seguido de las conclusiones asociadas al proceso en seco, tal y como se indica a continuación.

Para las secciones de las fases seca y húmeda en la producción de magnesia calcinada a muerte (MgO) a partir de salmuera $MgCl_2$ y dolomita, una MTD debe:

1. Mantener el consumo de materias primas y energía a los niveles de:
 - 1,2 toneladas de salmuera de $MgCl_2$ por tonelada de magnesia calcinada a muerte (MgO) producida;
 - 1,2 toneladas de dolomía por tonelada de magnesia calcinada a muerte (MgO) producida;
 - 11,5 GJ de energía por tonelada de magnesia calcinada a muerte (MgO) producida;

optimizando el proceso de magnesia calcinada a muerte – véase la Sección 7.7.3.1.

Para las secciones de la fase húmeda aplicadas en la producción de magnesia calcinada a muerte a partir de salmuera de $MgCl_2$ y dolomita, una MTD debe:

1. Mantener el volumen general de los vertidos de aguas residuales desde el proceso de la fase húmeda a un nivel inferior a 20 m^3 de aguas residuales, por tonelada de MgO producida, con un contenido de cloruros inferior a 42 g de Cl^- por litro de aguas residuales, entre otras cosas, comprobando la pureza de las materias primas (salmuera de $MgCl_2$ y dolomía) y la concentración de la salmuera de $MgCl_2$ sin tratar utilizada en el proceso (véanse las Secciones 7.7.1.2 y 7.7.3.3)

2. Reducir los residuos sólidos controlando el proceso para desulfatar la salmuera de MgCl₂ y desechar el yeso (CaSO₄.2H₂O) en las cavidades de salmuera MgCl₂ sin tratar (véase la Sección 7.7.3.4).

Para las secciones de la fase seca aplicadas en la producción de magnesia calcinada a muerte a partir de la salmuera de MgCl₂ y dolomita, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera por debajo de 0,3 kg de polvo por tonelada de magnesia calcinada a muerte (expresado en MgO) producida, equivalente a <35 mg/Nm³, combinando técnicas de reducción de polvo tales como un ciclón y un precipitador electroestático (en la fase de calcinación), un filtro de mangas (en la fase de briqueteado) y una cámara de expansión, seguido por un ciclón y un lavador húmedo Venturi (en la fase de sinterización) – véanse las Secciones 7.7.3.2.1 y 7.7.4.1.
2. Reducir las emisiones de SO₂ de la sección de hornos de sinterización por debajo de 0,6 kg de SO₂ por tonelada de magnesia calcinada a muerte (expresado en MgO) producida utilizando un lavador Venturi, que también permite la eliminación de sustancias volátiles de HCl y polvo (véanse las Secciones 7.7.3.2.4 y 7.7.4.2).
3. Reducir las emisiones de NO_x y CO, respectivamente a 2,1 – 4,4 kg NO_x (expresado en NO₂) y 3,5 – 14,5 kg de CO por tonelada de MgO producida, aplicando medidas integradas en el proceso (véanse las Secciones 7.7.3.2.4 y 7.7.4.3 y), incluyendo la aplicación de:
 - un quemador de baja formación de NO_x para el horno de gas en la sección de escamación;
 - una regulación de quemadores con un ajuste del índice de aire/gas mediante el flujo en la sección de calcinación;
 - una reducción en la cantidad del excedente de aire secundario para optimizar las condiciones de combustión y cambiar la profundidad de los quemadores en la sección de sinterización.

7.8 Silicato de sodio

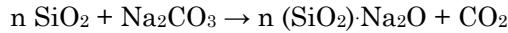
7.8.1 Información general

7.8.1.1 INTRODUCCIÓN

Los silicatos de sodio se utilizan bien en forma de sólido (sólido de vidrio soluble) o como solución en agua (solución de vidrio soluble). Se caracterizan por una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ en el rango de 1:4. Los silicatos de sodio con relaciones molares bajas (por ejemplo, 1) se utilizan como solución en detergentes (por ejemplo, lavavajillas); los silicatos de sodio con fracciones intermedias (2) se utilizan como materia prima para zeolitas, mientras que los silicatos de sodio con fracciones más elevadas (superiores a 2,5) se aplican en la producción de sílice sintética amorfa [6, CEFIC, 2002].

En una reacción entre carbonato de sodio (Na_2CO_3) y sílice (SiO_2), cuando se varía la relación carbonato de sodio – sílice se produce una serie completa de derivados.

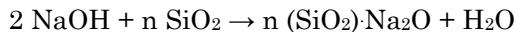
Si se busca silicato de sodio sólido, el proceso utilizado presenta similitudes importantes al de la producción del vidrio (consúltese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio) e implica una reacción de la arena seleccionada y el carbonato de sodio a una temperatura superior a 1100 °C según la siguiente reacción que produce vidrio soluble fundido:



El horno del reactor opera de forma continua o discontinua. La mezcla de materias primas se alimenta a un depósito de líquido de vidrio soluble fundido que se mantiene normalmente a una temperatura de 1100 °C mediante quemadores de gas/aceite. El vidrio soluble fundido se desborda y se enfriá/solidifica en una cinta transportadora de enfriamiento, pero se puede disolver también en agua para obtener una solución de vidrio soluble que se clarifica posteriormente mediante filtración y, a continuación, se transporta.

Las emisiones a la atmósfera incluyen el gas de combustión desde el horno de reacción; las emisiones de NOx y de polvo son cuestiones importantes. También se debe tener en cuenta el polvo que se emite de la manipulación de las materias primas (arena, carbonato de sodio). El proceso no genera cantidades considerables de aguas residuales y residuos sólidos. Sin embargo, el consumo de fueloil o de gas natural es importante [6, CEFIC, 2002].

Algunos procesos operan en fase acuosa utilizando arena seleccionada e hidróxido de sodio y producen directamente silicato de sodio en forma de solución:



Las soluciones de silicato se procesan posteriormente con ácidos minerales para producir diferentes tipos de sílices amorfas, incluyendo sílice precipitada y gel de sílice (consúltese el Capítulo 5 sobre sílice amorfa sintética).

7.8.1.2 INFORMACIÓN BÁSICA SOBRE LA INDUSTRIA DE LA FABRICACIÓN DE VIDRIO EN LA EUROPA DE LOS 15

El BREF sobre la Industria de Fabricación de Vidrio, que también analiza el sector de “vidrio especial”, contiene información sobre los productores, las capacidades y las técnicas utilizadas en la producción de silicato de sodio (vidrio soluble sólido) en la Unión Europea (Europa de los 15).

En 1997 se registró una producción de 560.000 toneladas de vidrio soluble sólido en la Unión Europea (Europa de los 15). La capacidad se estimó en 600.000 toneladas al año. El vidrio soluble sólido se produce en Alemania, Reino Unido, Países Bajos, Francia, Finlandia, Portugal y España. La capacidad de los hornos de silicato de sodio varía de 40 a 350 toneladas diarias y son fundamentalmente hornos de cuba recuperativos y regenerativos de llama transversal, aunque en Europa también se utilizan otras configuraciones de hornos.

En el caso de una relación molar de 2 a 2,5, los vidrios solubles se producen directamente fundiendo arena e hidróxido de sodio bajo presión (el procedimiento hidrotérmico). Cerca del 20 – 30% del vidrio soluble en la Europa de los 15 se produce utilizando el procedimiento hidrotérmico que implica la disolución directa de arena en hidróxido de sodio para producir una solución de silicato de cristal en una sola fase. La reacción tiene lugar en autoclaves especialmente diseñados para soportar condiciones adversas. Tras la filtración, el producto se obtiene como una solución de silicato de sodio con un 48% de sólido y una relación en peso (WR) del 2,0 – véase también la Figura 7.23 y la Sección 7.8.3.6 más abajo.

Por último, cabe señalar que el silicato de potasio se puede producir en la reacción con arena a través del horno o mediante el procedimiento hidrotérmico reemplazando la sal de sodio (carbonato o hidróxido) con la sal de potasio equivalente.

7.8.1.3 APLICACIONES DEL SILICATO DE SODIO Y PRODUCTORES EN EUROPA

Los silicatos de sodio se utilizan fundamentalmente en la producción de detergentes. Además, se emplean en grandes volúmenes como producto básico para la producción de ácido silícico, como aditivos para cauchos y plásticos y como cata-

lizadores de craqueo para la industria petroquímica. También se usan para la síntesis de zeolitas, geles de sílice y salmueras, para colas, como agentes aglutinantes para pinturas con base acuosa, para la flotación de minerales, en las industrias cerámica, de cemento y fundición, como floculantes para el tratamiento de agua, así como para la solidificación química del suelo.

Es probable que el volumen de producción necesario se incremente ampliamente en los próximos años dado que la producción de neumáticos cada vez requiere mayores cantidades de silicato de sodio. El uso de silicato de sodio para la producción de neumáticos reduce en un 5% la fricción a la resistencia de la rodadura, lo que permite que tanto automóviles como camiones consuman menos combustible.

Las soluciones de vidrio soluble de potasio se utilizan principalmente en la producción de recubrimientos para electrodos de soldadura, como agentes aglutinantes para material fluorescente en tubos de imagen, para la impregnación de ladrillos y paredes y como agentes aglutinantes para socavones. Existe otro importante campo de aplicación en el reciclado de papel. En el proceso de “destinatario” se utiliza el vidrio soluble líquido para estabilizar los valores de pH.

Basándose en la información presentada [43, UBA - Alemania, 2001] en la Tabla 7.49 a continuación se muestra a los proveedores alemanes de silicatos como ejemplo de los productores europeos de sodio.

Instalaciones de silicato de sodio en Alemania	Categoría de producto	Capacidad de la instalación
Wurzen	Vidrio sólido/solución	Capacidad en Alemania aprox.
Dusseldorf	Vidrio sólido/solución	350000 toneladas al año (vidrio sólido expresado en SiO ₂)
Ludwigshafen	Vidrio sólido/solución	

Tabla 7.49: Ubicación de las instalaciones de silicato de sodio y de las capacidades en Alemania [43, UBA - Alemania, 2001]

Esta capacidad hace referencia al volumen de producción de vidrio sólido. Una parte se vende directamente en estado sólido y otra parte como vidrio líquido tras disolverse. Algunos de los proveedores más pequeños de vidrio líquido no producen vidrio sólido por cuestiones económicas pero lo adquieren del exterior. Para evaluar los efectos medioambientales, se deben tener en cuenta las condiciones específicas del emplazamiento de producción. Por tanto, estos proveedores de soluciones no son importantes de acuerdo con los aspectos medioambientales en Alemania y, por consiguiente, no figuran en la Tabla 7.49.

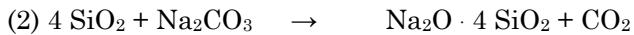
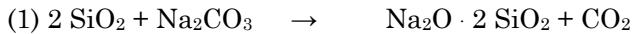
Si se compara la información del año 2001 en Alemania, se observa que la producción total de silicatos alcalinos en Europa occidental en 1995 alcanzó las 757.000 toneladas. De ellas, 704.000 toneladas procedían de 13 instalaciones de producción de miembros del CEES (productores europeos de silicato), incluyendo 260.000 toneladas con un 3,3 de relación en peso de trozos gruesos de horno, 300.000 toneladas con un 3,3 de relación en peso de licor de horno, 91.000 toneladas con una relación en peso de 2,0 de licor hidrotérmico, 15.000 toneladas con una relación en peso de 2,0 de polvo en atomizador y 38.000 toneladas de metasilicato pentahidratado [116, M. Fawer, 1996] – véase también la Figura 7.23 más abajo.

7.8.2 Procesos y técnicas aplicados

La base química y física de los silicatos de sodio se presenta más abajo.

7.8.2.1 REACCIONES QUÍMICAS

El principal procedimiento para la producción de silicato de sodio es fundir arena de cuarzo muy pura y carbonato de sodio, en la mayoría de los casos, en un horno a temperaturas entre 1300 y 1500 °C. Las siguientes ecuaciones ilustran la estequiometría de las reacciones del proceso:



Tal y como se muestra en las ecuaciones, se pueden dar distintas relaciones molares entre carbonato sódico y arena. Se pueden utilizar para diversas aplicaciones debido a las distintas propiedades de los productos con diferentes relaciones molares.

En términos generales se puede hacer una distinción entre soluciones de silicato sólido y silicato líquido. Los silicatos son vidrios sólidos que se producen mediante la solidificación de la fusión de sosa y arena. Los vidrios disueltos en agua son vidrios líquidos. Las calidades técnicas importantes de silicatos de sodio tienen una relación molar entre 2 y 4 mol de SiO_2 por 1 mol de Na_2O . La mayoría de los productos comerciales son soluciones concentradas de vidrio soluble, que se producen utilizando silicatos sólidos con una relación molar de aprox. 3,3.

También hay silicatos de sodio con una relación molar de 1 mol de SiO_2 por 1 – 1,5 mol de Na_2O . Estos productos son menos importantes y se ofertan en forma de cristales anhidros o como hidratos. Los silicatos se clasifican normalmente de

acuerdo con las materias primas (potasio o sodio) o con su cociente de porcentaje en peso de SiO_2 por porcentaje en peso de Me_2O . Más importante que el porcentaje en peso es la relación molar que se obtiene multiplicando el porcentaje en peso del silicato de sodio por 1,032. La relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es determinante para las propiedades de los distintos silicatos de sodio.

7.8.2.2 DIFERENTES CALIDADES DE SILICATOS DE SODIO

7.8.2.2.1 *Silicatos de sodio no acuosos con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$*

Los silicatos no acuosos son piezas de vidrio transparentes. Sus formas dependen del tipo de receptáculo en donde se solidifican. Su color puede ser de diferentes tonalidades de azul y verde debido a los iones ferrosos Fe^{2+} y en distintas tonalidades de amarillo y marrón debido a los iones férricos Fe^{3+} . El vidrio sólido se produce con base de arena pura. Los vidrios de silicato de sodio comerciales no suelen ser compuestos estequiométricos. Suelen tener una relación molar media de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, que garantiza que la solución sea estable. La Tabla 7.50 muestra vidrios de silicato de sodio comerciales con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$.

Calidad	% en peso de SiO_2	% en peso de Na_2O	Peso/fracción molar	
Silicato elevado que contiene vidrio de natrón	80	20	3,8 – 4,0	3,9 – 4,1
“Vidrio de natrón neutro”	77	23	3,3 – 3,4	3,4 – 3,5
“Vidrio de natrón alcalino”	67	33	2,0 – 2,1	2,1 – 2,2

Tabla 7.50: Vidrios sólidos de silicato de sodio comerciales típicos con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ [43, UBA - Alemania, 2001]

Los silicatos de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$ apenas se ven afectados por el agua a temperatura ambiente. Los silicatos de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ son, hasta cierto punto, higroscópicos y se adhieren en caso de que se almacenen con humedad. También se pueden disolver a una temperatura cercana al punto de ebullición de la solución. A fin de acelerar el proceso de disolución, se suele utilizar una temperatura de 150 a 160 °C.

7.8.2.2.2 Soluciones de vidrio soluble con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$

Las soluciones de silicatos de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ son incoloras, transparentes y más o menos viscosas. La viscosidad aumenta con la concentración y, cuando la concentración de ácido silícico es inalterable, con la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Tras pasar el punto de concentración crítico, la viscosidad aumenta considerablemente con otra concentración posterior. Para cada fracción molar, existe una concentración máxima. Una vez que ha pasado esta concentración máxima, la solución se hace demasiado viscosa o inestable para la manipulación técnica.

La Tabla 7.51 presenta información relativa a la composición física de las soluciones de vidrio soluble comerciales en Alemania.

Calidad	Densidad kg/m ³ a 20 °C	% en peso de SiO_2	% en peso de Na_2O	% en peso de vidrio soluble	Coeficiente peso/mol	Viscosi- dad a 20 °C mPa	pH a 20 °C	
HK 30	1255 – 1270	21,8 – 23,2	5,6 – 6,0	27,4 – 29,2	3,70 – 3,90	3,82 – 4,02	10 – 30	10,8
Vidrio soluble 37/40 Alemania	1345 – 1355	26,6 – 27,0	7,8 – 8,2	34,4 – 35,2	3,30 – 3,40	3,40 – 3,51	50 – 100	11,4
58/60	1690 – 1710	36,0 – 37,0	17,8 – 18,4	53,8 – 55,4	2,06 – 2,12	2,06 – 2,12	~60000	12,2

Tabla 7.51: Datos físicos sobre las soluciones de silicato de sodio comercial [43, UBA - Alemania, 2001]

Todas las soluciones de vidrio soluble presentan reacciones alcalinas ($\text{pH} > 10,6$). La dilución reduce el valor del pH. Por ejemplo, una dilución de la calidad 37/40 de vidrio soluble a una solución de 1% en peso causa una reducción del valor de pH de 11,4 a 10,7. El silicato de sodio líquido 37/40 con una concentración de 3,35% en peso es el producto de vidrio soluble líquido de mayor volumen en Alemania.

7.8.2.2.3 Silicatos de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$

Estos productos se dividen en silicatos de sodio no acuosos y silicatos de sodio que contienen agua de cristalización. El silicato de sodio no acuoso, Na_2SiO_3 , que es el único producto importante de este tipo desde el punto de vista técnico, se produce con arena y sosa en una relación molar de 1:1. El metasilicato de sodio es un producto que cristaliza fácilmente y se disuelve rápidamente en agua.

En el rango de los productos con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1$, hay varios silicatos de sodio, importantes desde el punto de vista técnico, que contienen

agua de cristalización (por ejemplo, hidratos del ácido de metasilicato $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, donde $x = 4, 5, 7$ u 8).

Los silicatos de sodio, que contienen agua de cristalización, se fabrican mezclando vidrios solubles con hidróxido de sodio o metasilicato de sodio con agua, añadiendo la cantidad requerida de agua de cristalización y cristalizándolos con ayuda de cristales inoculantes.

7.8.2.3 PROCEDIMIENTOS DE PRODUCCIÓN

7.8.2.3.1 *Información general*

Para ilustrar mejor los principales procedimientos aplicables en la industria del silicato de sodio, la Figura 7.23 muestra un diagrama de flujo esquemático para la producción de cuatro grupos distintos de silicatos de sodio [116, M. Fawer, 1996]:

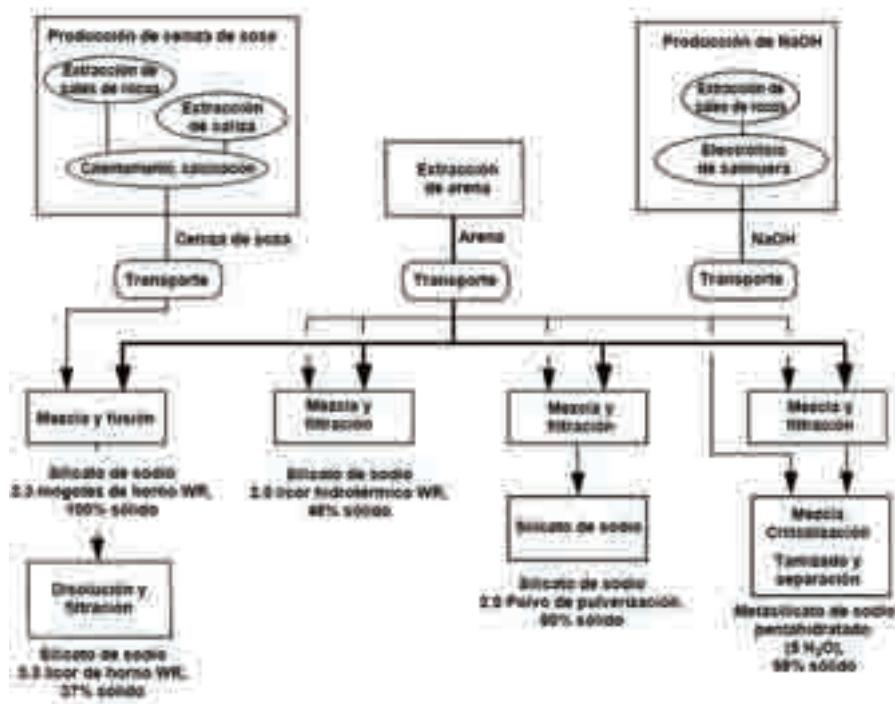


Figura 7.23: Diagrama de flujo esquemático para la producción de cuatro grupos distintos de silicatos de sodio [116, M. Fawer, 1996]

En un principio el Capítulo 7 aborda los “productos LVIC-S representativos” y, por tal motivo, se consideró justificado que el presente documento incluyera las técnicas aplicadas en la producción de silicato de sodio de gran volumen mediante el procedimiento de fundición, es decir, en la producción de grandes trozos de horno y licor de horno con una relación en peso de 3,3.

En la Sección 7.8.1.2 se describe brevemente la producción del licor de silicato de sodio (relación en peso de 2,0) mediante el procedimiento hidrotérmico y, en menor medida, se ofrece la información sobre consumo y emisiones para este proceso señalada en la Sección 7.8.3.6 [116, M. Fawer, 1996].

En el presente documento no se incluyen los procedimientos que generan polvo pulverizado de silicato de sodio (relación en peso de 2,0) y metasilicato de sodio pentahidrato, dado que estos productos no se clasifican dentro de las sustancias químicas inorgánicas de gran volumen – sólidos y otros (el umbral de capacidad combinada en la EU está muy por debajo del nivel indicador de 100 kt al año) – véase la Sección 1.1.3 (párrafo 10).

Tampoco se consideró útil repetir, en esta sección, la información sobre técnicas de producción relativas a la industria de fabricación de vidrio y al sector de vidrio especial (como el horno de oxicombustión, el horno eléctrico y el de reacción sódica), que se describen en el BREF sobre la Industria de Fabricación de Vidrio (GLS).

7.8.2.3.2 Procedimientos de producción de silicato de sodio mediante el proceso de fusión

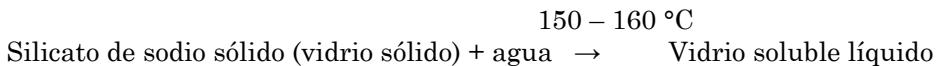
El proceso de producción de silicato de sodio mediante el proceso de fusión es el siguiente:



Los vidrios sólidos son productos baratos. A pesar de que los costes energéticos son relativamente favorables, su importación y exportación no resulta rentable debido a los elevados costes de transporte.

La producción de vidrios sólidos requiere mucha energía, principalmente gas natural o fueloil pesado. El uso de fueloil pesado provoca gran cantidad de emisiones de óxido de sulfuro, ya que el combustible contiene azufre (<1% de S). Las emisiones se pueden reducir aplicando métodos de reducción de SO_x en el gas combustible.

Si se compara el proceso de fusión, la demanda de energía y el impacto medioambiental del proceso de solución con el que se obtiene el vidrio soluble líquido, son muy inferiores. Algunas instalaciones en Europa producen vidrios solubles líquidos cuando la producción requiere menos energía, pero esto ocurre en el caso de que el silicato de sodio sólido se importe del país vecino y se convierta en vidrio soluble líquido añadiendo agua:



En las siguientes secciones se describe todo el procedimiento general de fabricación, desde las materias primas hasta el producto (vidrio soluble líquido). No obstante, se debe hacer una distinción entre el uso de un horno de solera rotatorio y un horno de cuba para el procedimiento de fusión porque determina los procedimientos necesarios, la demanda de energía y los volúmenes de emisión.

En la mayoría de los casos, la arena de cuarzo se utiliza como componente del ácido silícico. Debería ser pura y lavada, tener un bajo contenido en hierro y arcilla y un tamaño de granulación entre 0,1 y 0,5 mm. Por norma general, la pureza de la arena de cuarzo es del 99,7% de SiO₂. El otro 0,3% restante lo componen compuestos como hierro, calcio, aluminio, magnesio, cobre, titanio y ciertos oligoelementos.

Para la producción de silicatos de sodio más puros, que se suelen emplear para fines científicos, se recomienda el ácido silícico disperso y muy limpio (p. ej. aerossil). El óxido de sodio se añade como carbonato o hidróxido. Cuanto mayor sea la pureza necesaria del producto final, más puras deberían ser las materias primas y los componentes adicionales.

Por ejemplo, en Alemania hay un solo productor que utiliza el proceso que aplica ácido silícico disperso, pero esto supone menos del 15% de la capacidad total alemana del producto. Por lo general, la técnica de hornos de cuba se emplea en la mayoría de los casos.

La temperatura necesaria del horno se determina según la calidad deseada del producto, que, a su vez, depende de las relaciones molares de los componentes de las materias primas. La Figura 7.24 muestra el diagrama de fusión del sistema SiO₂/Na₂O como función del porcentaje en peso de SiO₂.

Se observa que para la producción de silicato de sodio con una relación molar de SiO₂/Na₂O > 3, se necesitan temperaturas superiores a 1300 °C. Sin embargo, este diagrama admite condiciones operativas ideales, como puede ser una relación ideal de materias primas.

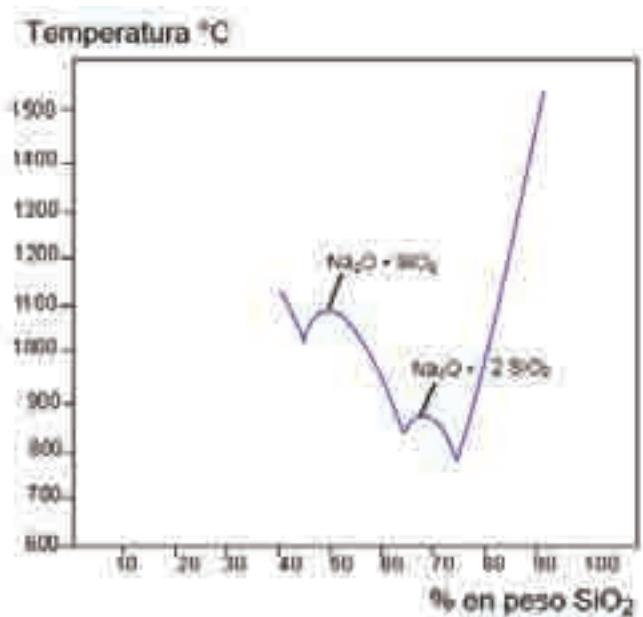


Figura 7.24: Diagrama de fusión del sistema $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
[43, UBA - Alemania, 2001]

7.8.2.3.3 Producción de silicato de sodio en un horno de cuba

La técnica utilizada en la mayoría de los emplazamientos de producción en Alemania es el horno de cuba para fusión de distintas sustancias. Los principios de funcionamiento de un horno de cuba se ilustran en la Figura 7.25 más abajo y en la Figura 2.1 del BREF sobre la Industria de Fabricación de Vidrio (GLS). No obstante, también se pueden encontrar otras configuraciones en el diseño de hornos en la industria de silicato de sodio de la UE.

El carbonato de sodio y la arena se llevan a una cuba y se calientan desde arriba con gas o por calentamiento con aceite calentado con un quemador. Debido al flujo de aire de escape, la llama del quemador presenta la forma de la letra "U" por encima de la colada.

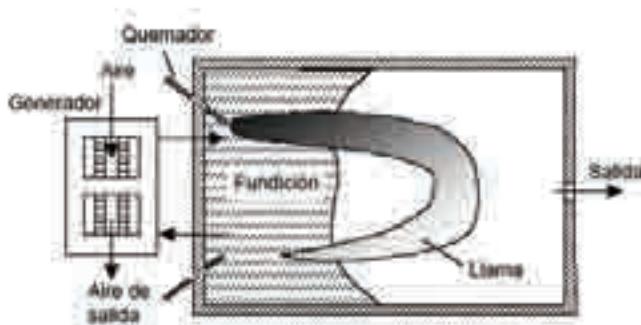


Figura 7.25: Principio de funcionamiento de un horno de cuba
[43, UBA - Alemania, 2001]

Fuera de Alemania se utilizan dos tipos de hornos de cuba: continuo (como en Alemania) y discontinuo. En el horno continuo, la materia prima se alimenta continuamente al horno y el producto fundido sale de forma continua mientras que el nivel de producto fundido que permanece es más o menos estable. En el horno discontinuo, con la salida cerrada, la materia prima se alimenta al horno hasta alcanzar un cierto nivel. Posteriormente se interrumpe la alimentación y transcurridas unas horas se abre la salida y el horno vierte el contenido hasta que se alcanza un nivel inferior del producto fundido y así comienza un nuevo ciclo discontinuo.

La principal diferencia de un horno de cuba frente a un horno de solera rotatorio es que dentro del horno de cuba la colada se dirige a la salida como consecuencia de la diferencia entre la densidad de la materia prima arena/sosa y la densidad de la colada. En un horno de cuba, los componentes de las materias primas no se mezclan (como por rotación en un horno de solera rotatorio).

Por consiguiente, el periodo de retención en un horno de cuba (por lo general entre 12 – 18 horas, algunas veces hasta 36 horas) es mucho más largo que en un horno de solera rotatorio. La temperatura de fusión es de 1300 –a 1400 °C.

Debido a los periodos de retención y a las temperaturas de fusión superiores, las sustancias se funden de forma más efectiva que en un horno de solera rotatorio. Por consiguiente, en el caso de un horno de cuba, el contenido de los granos de arena residual en el silicato de sodio sólido es muy inferior.

En la Figura 7.26 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento completo para la producción de silicato de sodio que utiliza un horno de cuba e incluye el proceso y la filtración de la solución.

Los componentes de las materias primas se dirigen mediante un sistema de mezclado al horno de cuba, donde se funden. Antes de ser emitidos a la atmósfera, el aire de escape se filtra. En una planta, se instala un filtro de tela con una fase de sorción precedente. Las concentraciones de emisiones de polvo se sitúan en el rango de 5 – 30 mg/Nm³ pero habitualmente se pueden lograr niveles inferiores a 20 mg/Nm³. El polvo filtrado se recicla.

La colada que sale del horno de cuba se alimenta en un sistema de transporte, como rodillos de perfilar o un elevador (que puede incluir el enfriamiento adicional), donde la colada se solidifica muy rápidamente. En el caso de los hornos discontinuos, la colada se alimenta en una mesa de enfriamiento, donde necesita más tiempo para su solidificación.

Tras un almacenamiento intermedio, el vidrio soluble sólido se coloca dentro de un tanque de solución, donde se añade agua y vapor. El vidrio soluble líquido se filtra con ayuda de agentes filtrantes y se bombea dentro de tanques de almacenamiento.

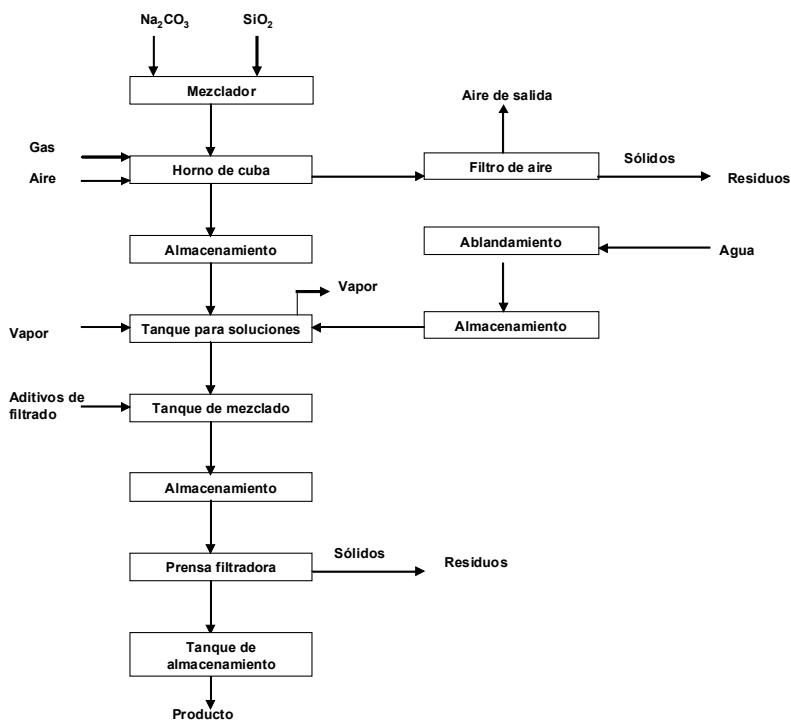


Figura 7.26: Diagrama de flujo de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de cuba [43, UBA - Alemania, 2001]

7.8.2.3.4 Producción de silicato de sodio en un horno de solera rotatorio

Los distintos procedimientos de producción del silicato de sodio sólido y del vidrio soluble líquido se pueden dividir tal y como se indica a continuación:

- Tipo de horno de fusión utilizado
 - Sistema de recuperación de energía utilizada y
 - Proceso de lavado (para vidrio soluble líquido) aplicado.

La Figura 7.27 muestra el diagrama de flujo del procedimiento completo para la producción de silicato de sodio con un horno de solera rotatorio (incluyendo el proceso y la filtración de la solución). Eso es aplicable únicamente en una instalación alemana donde se produce el silicato de sodio con una relación molar de 3,45.

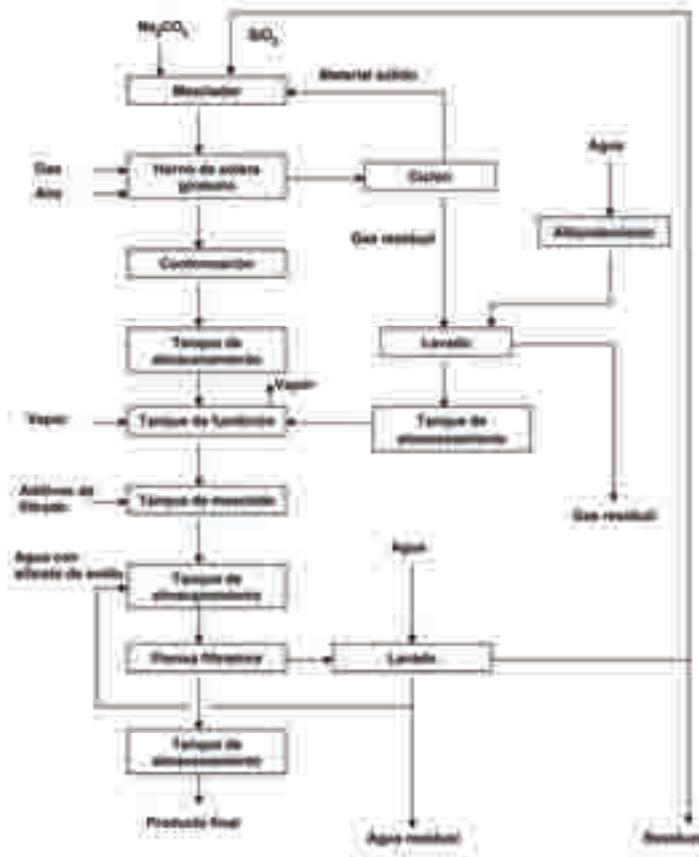


Figura 7.27: Diagrama de flujo de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de solera rotatorio [43, UBA - Alemania, 2001]

La arena y la sosa se transportan con un transportador desde dos depósitos a un mezclador. La humedad de la arena analizada es de 5 – 6%. A fin de garantizar índices de materias primas estables, la humedad se controla regularmente.

Incluso una ligera modificación de la relación molar puede provocar cambios importantes en la calidad necesaria del producto. La mezcla de materias primas se transmite a un horno de solera rotatorio y se funde a una temperatura de 1100 – 1200 °C. El calor se genera mediante un quemador de gas, en contracorriente a la entrada de la mezcla de arena/sosa. El tiempo de retención de la colada de vidrio de sodio en el horno es de cerca de 5 horas. Mediante la rotación continua, la colada se transmite lentamente al lugar más profundo del horno. Desde allí abandona el horno en forma de pasta viscosa y se dirige a la transportadora. Esta pasta se solidifica muy rápidamente sobre la transportadora y tiene aspecto de vidrio. La pasta que avanza tranquila y es flexible se forma en un tambor instalado en la parte superior de la transportadora.

La Figura 7.28 muestra el principio de funcionamiento de un horno de solera rotatorio.

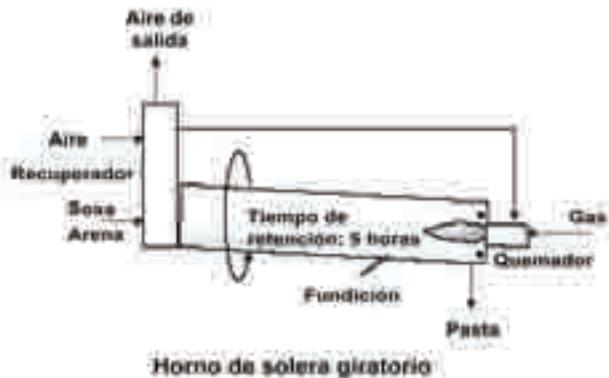


Figura 7.28: Principio de funcionamiento de un horno de solera rotatorio
[43, UBA - Alemania, 2001]

El silicato de sodio sólido que se produce de esta forma se dirige a un tanque de almacenamiento y, a continuación, se rellena en un autoclave (depósito de colada), donde se disuelve en agua. En primer lugar, los autoclaves se llenan con gas y, a continuación, se añade agua ablandada. Durante el ciclo de rotación, los autoclaves están bajo presión con ayuda de vapor directo (160 °C, a 8 bar). Una vez que ha concluido el proceso de disolución, el vidrio soluble líquido se alimenta a un mezclador. Tras añadir agentes filtrantes como la diatomita o la perlita, los contaminantes se separan del producto en una prensa con filtro de membrana. El producto final transparente obtenido, con un contenido en sólidos de cerca del 36%, se alimenta finalmente a los tanques de almacenamiento.

La torta de filtro consiste en arena sin disolver, trazas de óxido de hierro, calcio, aluminio, agentes filtrantes y trazas de polvo del tratamiento de gas residual. La

torta de filtro se lava para aclarar la solución de vidrio soluble. Esto también permite evitar que la torta de filtro se solidifique muy rápidamente, lo que impediría su recuperación. Cerca del 80% de la torta de filtro se recicla y se vuelve a fundir junto con arena y carbonato de sodio. Aproximadamente el 20% de la torta de filtro se separa del proceso de reciclado y se reutiliza, por ejemplo, en la industria de la construcción. La solución de vidrio soluble, que se aclara de la torta de filtro, se recicla en el tanque de almacenamiento y se filtra de nuevo, mientras que parte de la misma se vierte como aguas residuales.

7.8.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.8.3.1 PROCESO DE HORNO DE CUBA – CONSUMO DE ENERGÍA

Como alternativa a la recuperación de calor en un recuperador, el aire de combustión se puede precalentar, tal y como se muestra en la Figura 7.29, utilizando regeneradores de forma alternativa. El gas de combustión caliente sale a través de una capa de ladrillo, que se calienta con gas de combustión caliente. Tras un periodo determinado, se utiliza otro regenerador. El regenerador caliente se rellena ahora con aire frío entrante, que se calienta con ladrillos calientes. El funcionamiento continuo se logra cambiando periódicamente los regeneradores. El principio a contracorriente de la entrada de flujo y aire de escape no se puede aplicar en el caso de un horno de cuba.

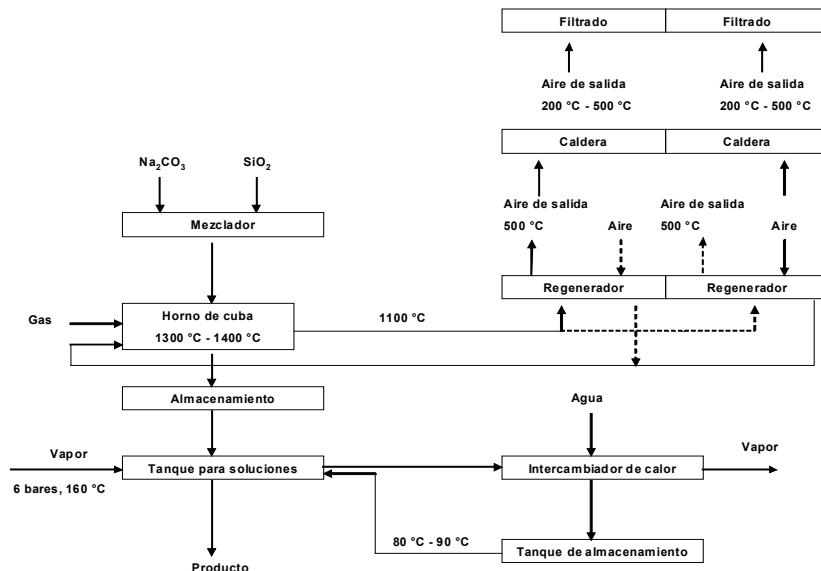


Figura 7.29: Recuperación de calor mediante regeneradores
[43, UBA - Alemania, 2001]

La demanda energética específica en el horno de cuba, con relaciones molares similares (3,3 – 3,45), puede ser parecida a la energía en el horno de solera rotatorio. A la hora de tener en cuenta la producción de energía secundaria en regeneradores, la eficiencia energética general del horno de cuba puede ser casi tan elevada como en el horno de solera. La demanda de energía específica para el vidrio soluble líquido es como máximo de 0,1 t de vapor/tonelada de solución, equivalente a aproximadamente 280 MJ/tonelada de vidrio soluble líquido.

7.8.3.2 Proceso de horno de cuba – emisiones

La Figura 7.30 muestra las distintas fuentes de emisión en la producción de silicato de sodio utilizando un horno de cuba y sus cargas específicas:

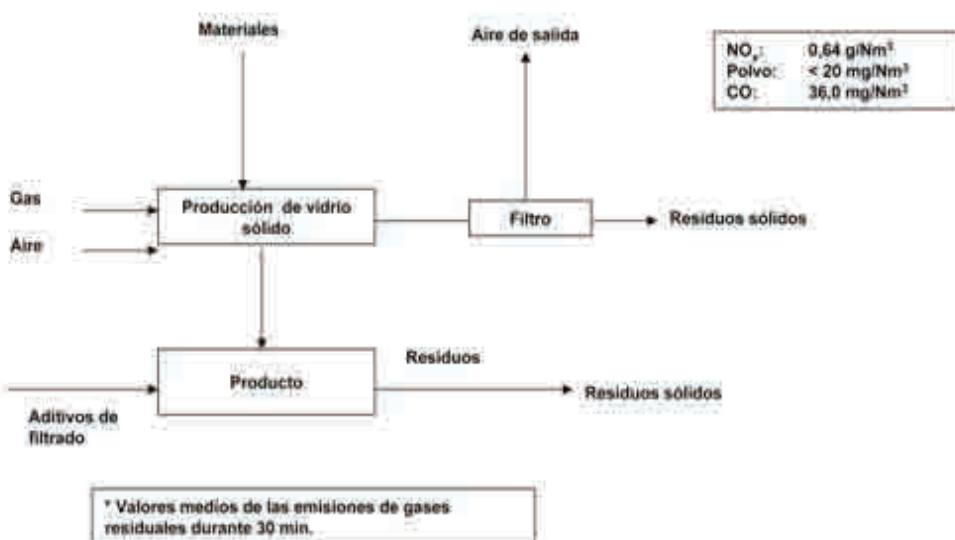


Figura 7.30: Emisiones de la producción de silicato de sodio utilizando un horno de cuba [43, UBA - Alemania, 2001]

7.8.3.2.1 Emisiones a la atmósfera

La Tabla 7.52 presenta las concentraciones de aire de escape de una instalación de horno de cuba. Los valores de emisión (mg/Nm³) están relacionados con el aire en condiciones normales (273 °K, 101,3 kPa) después de eliminar el vapor de agua. Los resultados obtenidos hacen referencia a un contenido de oxígeno en el aire de escape del 8%. Las emisiones de dióxido de azufre dependen, en gran

medida, del combustible utilizado para la producción de silicato de sodio. Cuando se utiliza gas natural, las emisiones de SO₂ son muy bajas. En el caso del fueloil pesado (<1% de S) las emisiones de dióxido de azufre se deberían reducir tomando medidas secundarias. Sin embargo, esto no es aplicable a los hornos de gas que utilizan aceites pesados sólo como reserva de emergencia (en el caso de un corte en el suministro de gas).

En la Tabla 7.52 se muestra la composición del aire de escape de un emplazamiento de producción que utiliza un horno de cuba y gas natural.

Parámetro	Unidad	Valores medios máx. por ½ hora
Monóxido de carbono	mg/Nm ³	36,0
Óxido de nitrógeno	mg/Nm ³	640
Óxido de azufre (dependiendo del combustible)	mg/Nm ³	100
Emisión de polvo	mg/Nm ³	<20
Compuestos inorgánicos de cloro gaseoso, como cloruro de hidrógeno	mg/Nm ³	2,0
Compuestos de flúor y flúor gaseoso o de vapor, como fluoruro de hidrógeno	mg/Nm ³	0,4
Esto se basa en el gas residual seco en condiciones normales, contenido de oxígeno de 8 % de volumen.		

Tabla 7.52: Composición del aire de escape – un emplazamiento con un horno de cuba que utiliza gas natural [43, UBA - Alemania, 2001]

La Tabla 7.53 muestra las concentraciones de las emisiones en gas residual de otro productor que emplea un horno de cuba y aceite pesado:

Parámetro	Concentraciones (valores medios por ½ hora)
Polvo	14 mg/Nm ³
Óxido de nitrógeno	406 mg/Nm ³
Monóxido de carbono	<4 mg/Nm ³ (valor medio máx. por ½ hora), dentro del límite medible en la mayoría de los casos
Dióxido de azufre	364 mg/Nm ³
Cloruro de hidrógeno	3,8 mg/Nm ³
Fluoruro de hidrógeno	1,07 mg/Nm ³
Esto se basa en el gas residual seco en condiciones normales, contenido de oxígeno de 8 % de volumen	

Tabla 7.53: Concentraciones de las emisiones en gas residual – en emplazamiento con un horno de cuba que utiliza aceite pesado [43, UBA - Alemania, 2001]

La principal diferencia entre un horno de cuba y un horno de solera rotatorio es la concentración de NOx en el aire de escape. En un horno de cuba se transforma más nitrógeno en NOx debido a que emplea temperaturas de funcionamiento más elevadas.

7.8.3.2.2 *Vertidos al agua*

En el caso de la producción de silicato de sodio con un horno de cuba, la torta de filtro no se recicla. Por consiguiente, con esta opción no hay procesos de lavado ni vertidos de aguas residuales, excepto en el caso de un elevador refrigerado con agua, donde tendrán lugar los vertidos de aguas residuales.

7.8.3.2.3 *Residuos sólidos*

La cantidad de residuos es muy baja. La cantidad de agentes filtrantes es de aprox. 0,3 – 0,4 kg/t de vidrio soluble líquido.

7.8.3.3 HORNO DE SOLERA ROTATORIO – CONSUMO DE ENERGÍA

7.8.3.3.1 *Consumo de energía en la producción de vidrio soluble sólido*

El coste de energía empleada en la producción de vidrio soluble sólido se determina de acuerdo con la demanda de energía. En la mayoría de los casos, la demanda de energía de la producción del silicato de sodio depende de:

- el tipo y la eficiencia de la recuperación de energía
- el tiempo de retención en el reactor.

La Figura 7.31 muestra el sistema de recuperación de calor en una instalación de silicato de sodio basada en un horno de solera rotatorio.

A fin de incrementar la eficiencia energética y satisfacer la demanda de energía en una planta de silicato de sodio utilizando un horno de solera rotatorio, se deben tener en cuenta los siguientes principios:

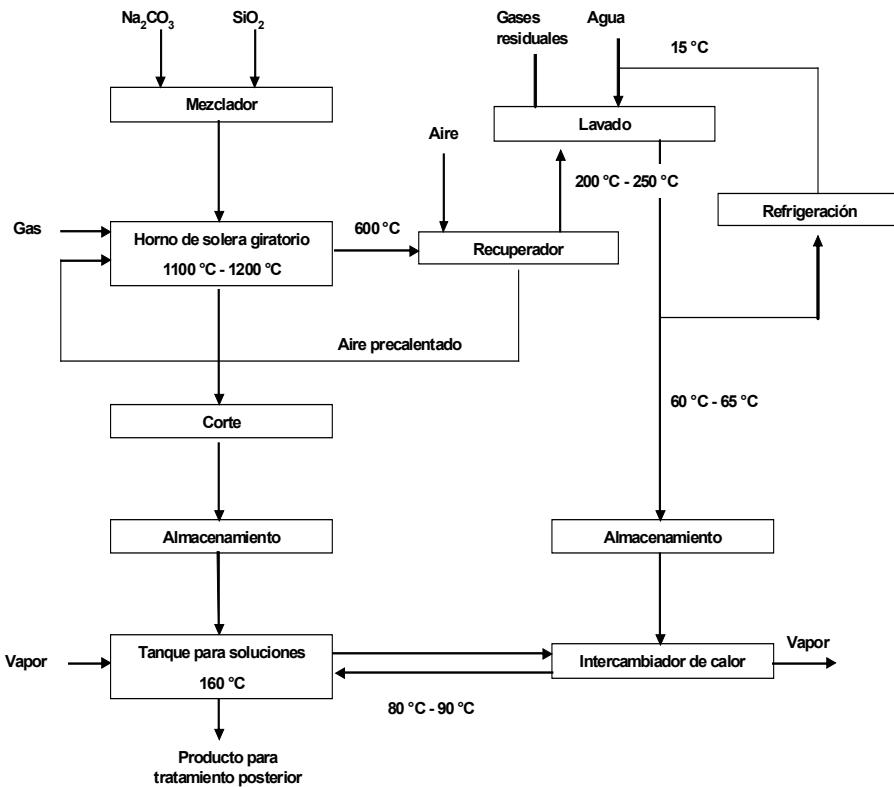


Figura 7.31: El principio de recuperación de calor en una instalación de silicato de sodio (horno de solera rotatorio) [43, UBA - Alemania, 2001]

Principio de flujo a contracorriente

Para obtener la recuperación máxima de energía, el gas caliente residual calienta la materia prima entrante el máximo posible. Por tanto, la mezcla de arena y sosa debe dirigirse a contracorriente al aire de escape saliente. El horno gira y, en consecuencia, se calienta la mezcla de arena/sosa a una temperatura muy elevada de fusión (superior a 1100 °C). Mientras tanto, el aire de escape abandona el horno a unos 600 °C. Esto permite un intercambio de calor intenso entre la materia prima entrante y el aire de escape.

Recuperador para precalentar el aire

El resto del calor en el aire de escape se utiliza para precalentar el aire entrante en el proceso de combustión. Por tanto, el aire de escape del horno se dirige a un recuperador, donde se enfriá de 600 °C a 200 – 250 °C. Al mismo tiempo, el aire entrante se calienta hasta 350 - 400 °C antes de su combustión.

Tiempo de retención

Otro factor muy importante a la hora de determinar el coste del consumo energético empleado en la producción de vidrio soluble sólido, es el tiempo de retención del material en el horno. En la instalación indicada arriba, el tiempo de retención medio es de cerca de 5 horas. La velocidad de flujo de la carga también depende de la velocidad de rotación, que se puede modificar fácilmente.

Los factores señalados más arriba determinan el consumo de energía específico en una instalación de silicato de sodio utilizando un horno de solera rotatorio (120 Nm³ de gas natural por tonelada de silicato de sodio sólido; 1 Nm³ de gas natural ~ 33000 kJ).

7.8.3.3.2 Consumo de energía en la producción de vidrio soluble líquido

Además de la demanda de energía para fundir materiales de entrada, se necesita vapor para la solución de silicato de sodio sólido. En la instalación de silicato de sodio señalada más arriba que utiliza un horno de solera rotatorio, se usa el vapor de 8 bar a una temperatura de 160 °C. La demanda de vapor específica es de 0,1 t por t de vidrio soluble líquido, equivalente a aproximadamente 280 MJ/tonelada de vidrio soluble líquido. El tipo de vapor depende del porcentaje de disolución del silicato de sodio sólido.

7.8.3 .4 HORNO DE SOLERA ROTATORIO – EMISIONES

Los procesos de producción causan emisiones distintas (aire de escape, aguas residuales, y residuos). En la Figura 7.32 se resumen varias fuentes de emisión y sus cargas específicas en el caso de la producción de silicato de sodio, utilizando un horno de solera rotatorio (proceso y filtración de la solución incluido).

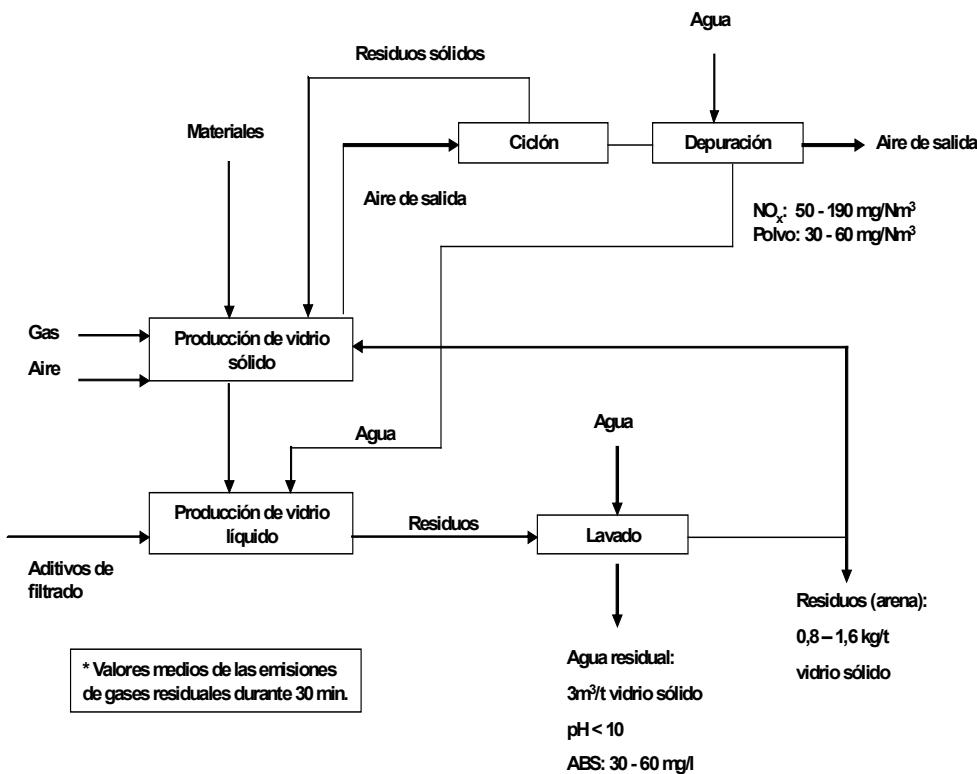


Figura 7.32: Emisiones de la producción de silicato de sodio con un horno de solera rotatorio [43, UBA - Alemania, 2001]

7.8.3.4.1 *Emisiones a la atmósfera*

La composición del aire de escape depende de las reacciones químicas y de las condiciones del proceso de combustión. Se genera CO₂ mediante la reacción de sosa y arena de cuarzo. El dióxido de carbono también se genera por la combustión de gas y aire.

La Tabla 7.54 presenta los índices de emisión específicos y las concentraciones de contaminantes. Los valores hacen referencia al aire en condiciones normales (273 °K, 101,3 kPa), y se indican en mg/Nm³ tras eliminar el vapor de agua. Están relacionados con un contenido de oxígeno en el gas residual del 8%.

Parámetro	Emisiones específicas por tonelada de vidrio soluble	Concentración
Dióxido de carbono de la combustión de gas	238 kg	
Dióxido de carbono de la reacción	165 kg	
Óxido de nitrógeno	0,075 – 0,32 kg	<200 mg/Nm ³
Polvo	45 – 85 g	<50 mg/Nm ³
Las concentraciones son valores medios por media hora basados en distintas mediciones; contenido de O ₂ de 8% de volumen		

Tabla 7.54: Emisiones y concentraciones de contaminantes en el aire de escape – horno de solera rotatorio [43, UBA - Alemania, 2001]

7.8.3.4.2 *Vertidos al agua*

Los vertidos de aguas residuales dependen de la calidad deseada del producto del vidrio soluble y de la necesidad de filtrar el vidrio soluble líquido. Debido a los requisitos de calidad cada vez más exigentes de los productos, es posible que la filtración del vidrio soluble líquido sea obligatoria en el futuro.

En el caso señalado más arriba de la producción de silicato de sodio que utiliza un horno de solera rotatorio, los vertidos de aguas residuales se deben al proceso de ablandamiento y al proceso de lavado de la torta de filtro. Las aguas residuales son alcalinas con un valor de pH de ≤ 10 .

La concentración de sólidos sedimentables varía entre 30 y 60 mg/l. No obstante, en las aguas residuales no hay elementos orgánicos o metales pesados, ni trazas de ellos. El volumen de las aguas residuales se sitúa entre 0 y 3 m³/tonelada de vidrio soluble.

7.8.3.4.3 *Residuos sólidos*

En el horno de solera rotatorio, cerca del 1% por tonelada de vidrio soluble son residuos. Esto se debe a que la arena de cuarzo no reacciona al 100% de eficiencia con el carbonato de sodio. Los residuos restantes que se forman a partir del tratamiento de gas residual son menos importantes.

Mediante la filtración del vidrio soluble líquido, los residuos se separan del producto. Para equilibrar los residuos sólidos se debe añadir de 0,5 a 1 kg de agentes filtrantes por tonelada de vidrio soluble líquido.

En el proceso de producción de silicato de sodio que utiliza un horno de solera rotatorio, se generan cerca de 0,8 a 1,6 kg de residuos por tonelada de silicato de

sodio sólido. Esto es equivalente a aprox. el 20% del volumen total de la torta del filtro.

7.8.3.5 ENTRADAS Y SALIDAS EN LA PRODUCCIÓN DE VIDRIO SOLUBLE SÓLIDO

A fin de comparar ciertos datos disponibles sobre el consumo y los niveles de emisión en la producción de silicato de sodio, la Tabla 7.55 presenta las entradas y salidas en la producción de vidrio soluble sólido, extraídas del BREF sobre Industria de fabricación de vidrio, tal y como se indica a continuación:

Entradas por tonelada de vidrio soluble		Salidas por tonelada de vidrio soluble	
Materias primas		Producto de vidrio soluble	1000 kg
Arena (seca)	772,1 kg		
Carbonato de sodio	399,6 kg	Emisiones a la atmósfera	
Materias auxiliares		Fluoruro (HF)	0,4 g
Agua (producción de vapor)	7,3 kg	Dióxido de carbono **	540 kg
Sustancias químicas para tratamiento de agua	0,1 kg	Monóxido de carbono	0,258 kg
Consumo de agua		Cloruro (HCl)	0,024 kg
Agua del proceso	0,28 m ³	Óxidos de azufre (expresado en SO ₂)	1,322 kg
Agua de refrigeración	0,94 m ³	Polvo	0,212 kg
Agua de lavado	0,18 m ³	Óxidos de nitrógeno (expresado en NO ₂)	2,028 kg
(Agua reciclada)	68 kg	Aguas residuales	0,28 m ³
Energía *		DBO	0,17 g
Total	6053 MJ	DQO	0,003 g
Recuperada	708 MJ	Sólidos en suspensión	4,2 g
Consumo	5344 MJ	Residuos de sólidos	0,65 kg

* Este proceso se conectó a una caldera de recuperación de calor

** Las emisiones de dióxido de carbono resultantes de la reacción y de la combustión del combustible.

Tabla 7.55: Entradas y salidas en la producción de vidrio soluble sólido

7.8.3.6 ENTRADAS Y SALIDAS – SILICATO DE SODIO MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO HIDROTÉRMICO

La Tabla 7.56 muestra los principales datos medios del procedimiento hidrotérmico (mezclado y filtrado) para producir licor de silicato de sodio con una relación en peso de 2,0 con un contenido en sólido del 48%:

Entradas por tonelada de licor de silicato de sodio		Salidas por tonelada de licor de silicato de sodio	
Materias primas		Licor de silicato de sodio (48% s.)	1000 kg
Arena lavada	337 kg		
NaOH 100% (50% aq.)	209 kg	Materiales reciclables	
Materiales auxiliares		Residuos de filtro	0,7 kg
Agua (producción de vapor)	155 kg	Agua	69 kg
Aditivos	0,7 kg	Emisiones de agua	
Consumo de agua		Aguas residuales	0,11 m ³
Agua del proceso	0,46 m ³	DQO (en g de O ₂)	6,3 g
Agua de refrigeración	0,01 m ³	Cloruros (Cl ⁻)	47 g
Agua de lavado	0,30 m ³	Hierro (Fe)	0,04 g
Energía		Nitratos (NO ₃ ⁻)	0,14 g
Energía del proceso,	589 MJ	Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	0,01 g
<i>de la cual:</i>		Silicatos	1643 g
<i>Electricidad</i>	53 MJ	Sólidos en suspensión	611 g
<i>Gas</i>	429 MJ	Residuos de sólidos	
<i>Todas las demás aplicaciones del proceso</i>	107 MJ	Residuos minerales	8,7 kg
Energía recuperada	Ninguna	Residuos de filtro	1,2 kg
Producción y entrega del combustible	184 MJ	Sustancias químicas inertes	0,02 kg
Consumo total de energía	773 MJ	Emisiones a la atmósfera	Ninguna

Tabla 7.56: Entradas y salidas en la producción de silicato de sodio mediante el procedimiento hidrotérmico [116, M. Fawer, 1996]

Las cantidades medias de arena (337 kg/t) y NaOH (209 kg/t) utilizadas en este proceso están muy cerca de los valores teóricos 320 kg/t y 206,5 kg/t respectivamente. La distribución es de 323 - 345 kg/t para la arena y de 207 – 212 kg/t para NaOH.

El uso medio de energía para el procedimiento hidrotérmico (mezclado y filtrado), incluyendo la producción y entrega del combustible, para producir 2,0 WR de licor de silicato de sodio con un 48% de contenido sólido, es 773 MJ/t, mientras que las cifras para empresas determinadas varían de 420 a 1250 MJ/t.

7.8.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

El silicato de sodio (vidrio soluble sólido) se produce fundiendo carbonato de sodio y arena en un proceso que requiere mucha energía. Los principales proble-

mas medioambientales en la producción de silicato de sodio están asociados a las emisiones a la atmósfera de los hornos de gas natural (o fueloil).

La capacidad de los hornos varía de 40 a 350 toneladas al día y son principalmente hornos recuperativos o regenerativos de llama transversal, aunque también se pueden utilizar hornos rotatorios – consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS), donde también se describen otras configuraciones de hornos utilizadas en Europa.

Además de la emisión de productos de combustión (CO_2 , SO_x , NO_x), las emisiones del horno también contienen polvo y trazas de cloruros y fluoruros que estaban presentes en las materias primas (carbonato de sodio y arena).

Asimismo cabe señalar que en la producción de vidrio soluble líquido, los residuos sólidos se generan desde la fase de filtración (torta de filtro). No obstante, la cantidad de residuos sólidos es tan pequeña que no se han examinado las técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD.

Por tanto, a continuación se presentan las siguientes cinco técnicas relativas a la limpieza del aire de salida de los hornos de silicato de sodio, cuyo objetivo es la reducción de las emisiones de polvo, SO_2 , NO_x , HCl , y HF a la atmósfera.

7.8.4.1 REDUCCIÓN DE EMISIONES DE POLVO QUE UTILIZAN FILTROS DE TELA O PRECIPITADORES ELECTROESTÁTICOS

Descripción

A fin de reducir las emisiones de polvo de la producción de silicatos de sodio, se utilizan filtros de tela o precipitadores electroestáticos. Los sistemas de filtro de tela se emplean para numerosas aplicaciones dentro de la industria del vidrio, debido a su elevada eficiencia a la hora de controlar las partículas finales halladas en las operaciones minerales (consultese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio). No obstante, es posible que los filtros de tela no sean la opción preferida en todas las aplicaciones y, por ello, se deben tener también en cuenta los precipitadores electroestáticos, ya que son capaces de operar en condiciones muy variadas y no son especialmente sensibles al tamaño de las partículas. Dado el caso, un sistema de filtro de mangas o un precipitador electroestático puede funcionar conjuntamente con un sistema de lavado de gas seco o semiseco.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de emisiones de polvo a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Véase la información incluida en la Sección 7.8.3 más arriba, y especialmente la información incluida en la Tabla 7.52, Tabla 7.53, Tabla 7.54 y en la Tabla 7.55.

De acuerdo con los estándares medioambientales alemanes, se deberían utilizar filtros de tela o precipitadores electroestáticos para reducir las emisiones de polvo provenientes de la producción de silicatos de sodio (vidrio soluble sólido) a menos de 20 mg/m³ del aire de salida.

Véase también el BREF sobre la Industria de Fabricación de Vidrio, en donde el nivel de emisiones asociado al uso de un precipitador electroestático o un filtro de mangas en el sector especial del vidrio (representativo para el vidrio soluble sólido) se estima en 5 – 30 mg/m³ de aire de salida.

Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar a las instalaciones que producen silicato de sodio utilizando hornos de cuba continuos y hornos de solera rotatorios. Para hornos discontinuos consúltese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS).

Economía

No se han aportado datos. Consúltese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

Véase la Tabla 7.49.

Documentación de referencia

[43, UBA - Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. El BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio. El BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

7.8.4.2 REDUCCIÓN DE EMISIONES DE SO₂ UTILIZANDO COMBUSTIBLE CON BAJO CONTENIDO EN AZUFRE

Descripción

Uno de los principales problemas medioambientales en la producción de silicatos de sodio está asociado a la emisión de productos de combustión por el funcionamiento de hornos, incluyendo SO_x. El contenido de sulfato en el silicato sólido fundido tiene cierta influencia en el nivel de emisiones de SO_x, aunque sólo de forma limitada.

Por consiguiente, se utiliza combustible con bajo contenido en azufre, preferentemente gas natural sin azufre, para mantener las emisiones de SO₂ de los hornos de silicato de sodio a un nivel bajo. El gas natural con bajo contenido en gas azufre está disponible ampliamente en Europa aunque cuanto más puro sea, mayor será el precio.

En caso necesario, se puede optar por el lavado con ácido en seco como medida secundaria de final del proceso para reducir la emisión de SO₂, en concreto en las instalaciones de silicato de sodio basadas en fueloil. No obstante, esto no es aplicable a hornos de gas que utilizan aceite pesado únicamente como recurso de emergencia (en caso de corte del suministro de gas).

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de SO₂ a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica. Dado el caso, la posible desulfuración de un combustible fósil (gas o fueloil) se efectúa normalmente en las fases iniciales de producción de silicato de sodio en el emplazamiento.

Datos operativos

Consúltese la información incluida en la Sección 7.8.3 más arriba, y especialmente la información incluida en la Tabla 7.52, Tabla 7.53 y en la Tabla 7.55.

De conformidad con los estándares medioambientales alemanes, el combustible con bajo contenido en azufre, preferentemente gas natural sin azufre, se debería utilizar para reducir las emisiones de SO₂ en la producción de silicatos de sodio (vidrio soluble sólido) inferior a 200 mg/m³ de gas de salida. No obstante, cabe señalar que con el nivel de emisión de SO₂ en el aire de salida inferior a 200 mg/m³ de gas de salida, puede resultar difícil el reciclado de polvo y vidrio recuperado al horno.

Véase también el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio (GLS), donde los intervalos de las emisiones de SO₂ para la industria del vidrio especial, incluyendo el vidrio soluble, se fijan a los niveles de 200 - 500 mg/Nm³ (hornos de gas) y 500 – 1200 mg/Nm³ (hornos de aceite).

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen silicato de sodio utilizando hornos de cuba continuos y hornos de solera rotatorios. Para hornos discontinuos, el uso de combustible con bajo contenido en azufre se debería tener en cuenta como medida primaria (para hornos discontinuos consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS)).

Economía

No se han aportado datos. Consultese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

Véase la Tabla 7.49.

Documentación de referencia

[43, UBA - Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. El BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio. El BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

7.8.4.3 REDUCCIÓN DE EMISIONES DE NO_X APPLICANDO MEDIDAS PRIMARIAS

Descripción

Uno de los principales problemas medioambientales en la producción de silicatos de sodio se asocia a la emisión de productos de combustión por el funcionamiento de los hornos, incluyendo NO_X.

Se utilizan medidas primarias para mantener las emisiones de NO_X a la atmósfera a un nivel bajo. Entre estas medidas se incluye la proporción reducida de aire/combustible, la temperatura reducida del aire de combustión, la combustión en fase y, en concreto, los quemadores con baja emisión de NO_X. Los quemadores con baja emisión de NO_X son los sistemas optimizados de combustión de combustible diseñados para minimizar la formación de NO_X durante la combustión de combustibles fósiles (gas, aceite).

Se obtienen reducciones de emisiones cercanas al 30% utilizando estos sistemas optimizados. Las medidas primarias (p. ej. quemadores con baja emisión de NO_X) se pueden complementar con medidas secundarias, es decir, la aplicación de técnicas SNCR o SCR.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de emisiones de NO_X a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se ha presentado información detallada. Cabe señalar que, de acuerdo con la experiencia recabada a través de la industria del vidrio, los hornos de gas produ-

cen mayores emisiones de NOx que los hornos de fueloil. Por el contrario, el uso de hornos de fueloil produce mayores emisiones de SO₂ que los hornos de gas.

Por consiguiente, la elección del combustible a favor del fueloil, es una opción muy limitada como medida primaria para reducir el NOx. Consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio.

Datos operativos

Véase la información incluida en la Sección 7.8.3 más arriba y, en concreto la información incluida en la Tabla 7.52, Tabla 7.53, Tabla 7.54 y en la Tabla 7.55. De conformidad con los estándares medioambientales alemanes, en caso necesario, las medidas primarias de NOx se deberían complementar con medidas secundarias de NOx (SNCR o SCR) a fin de reducir las emisiones de NOx en la producción de silicatos de sodio (vidrio soluble sólido) por debajo de 500 mg/m³ de gas de salida [85, EIPPCB, 2004-2005].

Consultese también el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio, donde el intervalo de emisiones de NOx (expresado en NO₂) para la industria especial del vidrio, incluyendo el vidrio soluble, se fijan a un nivel de 500 – 700 mg/Nm³.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen silicato de sodio utilizando hornos de cuba continuos y hornos de solera rotatorios. Para los hornos discontinuos consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS).

Economía

No se han aportado datos. Consultese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

Véase la Tabla 7.49.

Documentación de referencia

[43, UBA - Alemania, 2001], [47, InfoMil, 2002]. El BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio. El BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

7.8.4.4 REDUCCIÓN DE EMISIONES DE HCl UTILIZANDO SOSA CON BAJO CONTENIDO EN CLORURO

Descripción

El silicato de sodio (vidrio soluble sólido) se produce fundiendo carbonato de sodio y arena en hornos de gas natural o fueloil. Además de la emisión de productos de combustión (CO_2 , SO_x , NO_x), las emisiones de los hornos también pueden contener polvo y trazas de cloruros y fluoruros que estaban presentes en las materias primas (carbonato de sodio y arena).

En este caso es especialmente importante el contenido de los iones cloruro (expresado primariamente en NaCl) en el carbonato de sodio utilizado para la producción de silicato de sodio. El carbonato de sodio tiene un contenido residual de NaCl de aproximadamente 0,05 – 0,15%. La presión de la industria del vidrio ha obligado a los productores de carbonato de sodio a reducir los niveles de NaCl de forma significativa en los últimos años (ahora por lo general del 0,1%). No obstante, en algunos casos puede que el contenido residual de NaCl en el carbonato de sodio sea superior. Por consiguiente, a fin de reducir las emisiones de cloruro de hidrógeno a la atmósfera, la medida primaria que se ha de aplicar antes que todas las demás, es utilizar carbonato de sodio con bajo contenido en cloruro.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de cloruro de hidrógeno a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Véase la información incluida en la Sección 7.8.3 más arriba y, en especial, la información incluida en la Tabla 7.52, Tabla 7.53 y en la Tabla 7.55. De conformidad con los estándares medioambientales alemanes, se debería utilizar carbonato sódico con bajo contenido en cloruro para la producción de silicato de sodio y, dado el caso, emplear la medida secundaria del lavado del ácido en seco para reducir las emisiones de cloruro de hidrógeno a la atmósfera por debajo de 30 mg/m³ de gas de salida [85, EIPPCB, 2004-2005]. Consultese también el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen silicato de sodio utilizando hornos de cuba continuos y hornos de solera rotatorios. Para los hornos discontinuos, se debería tener en cuenta como medida primaria el uso de carbo-

nato de sodio con bajo contenido en cloruro (para hornos discontinuos consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS)).

Economía

No se han aportado datos. Consultese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

Véase la Tabla 7.49.

Documentación de referencia

[43, UBA - Alemania, 2001]. El BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio. El BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

7.8.4.5 REDUCCIÓN DE EMISIONES HF MEDIANTE EL LAVADO DEL ÁCIDO EN SECO

Descripción

El silicato de sodio (vidrio soluble sólido) se produce fundiendo carbonato de sodio y arena en hornos de gas natural o fueloil. Además de la emisión de productos de combustión, las emisiones de los hornos también pueden contener polvo y trazas de cloruros y fluoruros que estaban presentes en las materias primas (carbonato de sodio y arena).

En algunos casos tiene especial importancia el contenido de los iones cloruro (F⁻) en la arena utilizada para la producción de silicato de sodio (p. ej. cuando un depósito de dolomita se encuentra cerca de una cantera de arena) y, por tanto, la medida primaria que se aplica es utilizar arena de bajo contenido en fluoruros. Además, de acuerdo con las solicitudes del cliente, cualquier formulación específica de vidrio soluble sólido puede requerir el uso de arena que contiene fluoruro y, en consecuencia, se pueden producir emisiones de fluoruro de hidrógeno. La adición de vidrio recuperado puede tener una influencia contraria en las emisiones de fluoruro de hidrógeno, ya que, por un lado, el vidrio recuperado puede contener un elevado contenido de fluoruro, y por otro, la adición de vidrio recuperado podría reducir la temperatura de fusión y la volatilización de los fluoruros.

Para mantener las emisiones de fluoruro de hidrógeno en el gas de salida a un nivel bajo, para la producción de silicato de sodio se deberían utilizar materias primas con bajo contenido en fluoruro combinadas con el lavado del ácido en

seco. El lavado del ácido en seco, que, dado el caso, se puede aplicar también como medida secundaria de final de proceso en la reducción de las emisiones de SO₂ y HCl (véanse las Secciones 7.8.4.2. y 7.8.4.4. más arriba), consiste en la dispersión del material reactivo (el absorbente) en el flujo de gas residual. Los absorbentes se eligen para formar partículas sólidas de SO_x, HCl y HF, que se eliminan posteriormente del flujo de gas residual mediante un sistema de filtro de mangas o un precipitador electroestático.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de emisiones de fluoruro de hidrógeno a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se ha presentado información detallada.

Datos operativos

Véase la información incluida en la Sección 7.8.3 más arriba, y en especial la información incluida en la Tabla 7.52, Tabla 7.53 y en Tabla 7.55.

De conformidad con los estándares medioambientales alemanes, el lavado con ácido en seco debería utilizarse para reducir las emisiones de fluoruro de hidrógeno a la atmósfera por debajo de 5 mg/m³ del gas de salida. Consultese también el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen silicato de sodio utilizando hornos de cuba continuos y hornos de solera rotatorios. Para hornos discontinuos consultese el BREF sobre Industria de fabricación de vidrio (GLS).

Economía

No se han aportado datos. Consultese el BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplos de plantas

Véase la Tabla 7.49.

Documentación de referencia

[43, UBA - Alemania, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. El BREF sobre la Industria de fabricación de vidrio. El BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW).

7.8.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de silicato de sodio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

El silicato de sodio (vidrio soluble) se produce actualmente en la UE mediante:

- un proceso de fusión, normalmente mediante el proceso del horno de cuba continuo (algunas instalaciones utilizan el proceso de horno de cuba discontinuo), pero también mediante el proceso de horno rotatorio continuo (identificada una instalación). En el proceso de fusión los vidrios solubles de silicato de sodio (terrones) se producen mediante la fusión directa de la arena de cuarzo pura (SiO_2) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3) en hornos de aceite, gas o eléctricos a temperaturas superiores a 1000 °C. Este proceso obtiene terrones de silicato de sodio con niveles en peso entre 1,8 y 3,5 y abarca aproximadamente el 70 - 80% de la capacidad productora de vidrio soluble en la UE.
- proceso hidrotérmico, que abarca aproximadamente el 20 – 30% de la capacidad productora de vidrio soluble en la UE.

Dado que ambos procesos obtienen productos de diferente calidad (el proceso de fusión genera terrones de horno de silicato de sodio con una relación en peso de 3,3 y solución de horno, mientras que en el proceso hidrotérmico el licor de silicato de sodio tiene una relación en peso de 2,0) los resultados obtenidos se ilustran mejor en la información incluida en la Sección 7.8. Sin embargo, no se selecciona ningún proceso como MTD y las conclusiones para ambos procesos se presentan en paralelo.

La información presentada sobre el proceso discontinuo es muy limitada y, por tanto, a los hornos discontinuos que emplean el proceso de fusión únicamente se aplicarán ciertas conclusiones obvias sobre las MTD (por ejemplo, aquellas que atañen a la pureza de las materias primas utilizadas para la producción de vidrio soluble o el uso de combustible con bajo contenido en azufre).

No obstante, cabe señalar que el proceso discontinuo presenta importantes variaciones en las concentraciones de las emisiones en cada ciclo, lo que obligaría a la instalación de equipos demasiado costosos para alcanzar los valores indicados para el proceso continuo. También es importante señalar que el proceso discontinuo se utiliza normalmente en hornos de cuba de poca capacidad (<20 t/día) y, por consiguiente, la instalación de equipos adicionales provocaría que las instalaciones productoras que emplean el proceso discontinuo no sean económicamente viables.

Para la producción de silicato de sodio mediante el proceso de fusión, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera a 10 – 20 mg/Nm³ de gas de salida (valores medios por ½ hora) para un horno de cuba continúo. Se pueden utilizar técnicas como modificaciones de encendido/horno mejoradas, lavadores o filtros de tela. Si sólo se aplican medidas primarias, se pueden obtener valores de hasta 50 mg/Nm³.

Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera a 30 – 60 mg/Nm³ del gas de salida (valores medios por ½ hora) para un horno de solera rotatorio. Se pueden utilizar técnicas como lavadores.

2. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera a 100 – 200 mg de SO₂/Nm³ del gas de salida (valores medios por ½ hora) utilizando combustible con bajo contenido en azufre (gas natural) en el funcionamiento de hornos continuos y discontinuos (véanse las Secciones 7.8.4.2.1 y 7.8.4.2).

Notas:

Es posible que el objetivo mencionado más arriba de las MTD con respecto al rendimiento no se cumplan en aquellos casos en los que:

- el polvo del vidrio soluble y el vidrio recuperado se reciclan en el horno;
 - los hornos de gas utilizan fueloil pesado como recurso de emergencia (para los períodos con cortes en el suministro de gas);
 - la planta de silicato de sodio se basa en fueloil, con emisiones de SO₂ normalmente muy superiores, que se pueden reducir aplicando medidas secundarias como el lavado ácido en seco.
3. Reducir las emisiones de NOx del horno de cuba a la atmósfera a 400 – 600 mg de NO₂/Nm³ del gas de salida (valores medios por ½ hora) aplicando medidas primarias, incluyendo: proporción reducida de aire/combustible, temperatura reducida del aire de combustión, combustión en fase, y en concreto, quemadores con baja emisión de NOx. (véanse las Secciones 7.8.1.3, 7.8.3.2.1 y 7.8.4.3).

Notas:

Para el horno de solera rotatorio, las emisiones de NOx se constatan a un nivel muy inferior de 50 - 190 mg de NO₂/Nm³ de gas de salida, ya que se transforma más nitrógeno (procedente del aire de combustión) en NOx en un horno de cuba debido a temperaturas operativas más elevadas.

Los hornos de gas generan más emisiones de NOx que los hornos de fueloil. No obstante, debido al mayor nivel de emisiones de SO₂ procedentes

de los hornos de fueloil, la elección del combustible en favor del fueloil es una opción muy limitada como primera medida para reducir el NOx. Por consiguiente, si en alguna situación determinada se precisara, las medidas primarias de reducción de NOx se podrían complementar con medidas secundarias de NOx (SNCR o SCR).

4. Reducir las emisiones combinadas de compuestos de cloro y de flúor a 2,5 – 5 mg (HCl + HF)/Nm³ de gas de salida (como valores medios por ½ hora) utilizando carbonato de sodio con bajo contenido en cloruro y fluoruro como medida primaria para reducir las emisiones de halógenos a la atmósfera (véanse las Secciones 7.8.3.2.1 y 7.8.4.4).

Notas:

Se debería considerar el uso de carbonato de sodio con bajo contenido en cloruro y fluoruro como medida primaria para reducir las emisiones de halógenos a la atmósfera en hornos discontinuos.

5. Reducir las emisiones de compuestos de flúor a 0,4 – 1 mg de HF/Nm³ de gas de salida (½ hora como valor medio) utilizando arena con bajo contenido en fluoruro como medida primaria para reducir las emisiones de flúor a la atmósfera y, dado el caso, combinarlo con el lavado con ácido en seco como medida secundaria de final del proceso (también utilizado para reducir las emisiones de SO₂ y HCl a la atmósfera) – véanse las Secciones 7.8.3.2.1 y 7.8.4.5.
6. Mantener el consumo de energía general en la producción de silicato de sodio dentro del intervalo de 4 GJ por tonelada de vidrio soluble sólido para el horno continuo de solera rotatorio y hasta 5 GJ por tonelada de vidrio soluble sólido para el horno de cuba continuo, aplicando los sistemas disponibles de recuperación de energía empleados en el horno de solera rotatorio (se aplica el principio de contracorriente, se emplean los recuperadores de calor para precalentar el aire, tiempo de retención del producto variable) y en el horno de cuba (regeneradores de calor, calderas de recuperación de calor) – véanse las Secciones 7.8.3.1, 7.8.3.3 y 7.8.3.5.

Notas:

Es posible que el objetivo de rendimiento mencionado anteriormente, asociado con las MTD para hornos de cuba (5 GJ por tonelada de vidrio soluble sólido) no sea satisfactorio en aquellos casos en los que se emplea el proceso discontinuo, normalmente mediante hornos de cuba de pequeña capacidad y con menos eficiencia energética.

Para la producción de silicato de sodio mediante el proceso hidrotérmico, una MTD debe:

1. Mantener el consumo de materias primas a un nivel de 323 a 337 kg de arena y 207 a 209 kg de NaOH por tonelada de producto licor de silicato de sodio al 48%, utilizando el control mejorado del proceso en las fases de mezclado y filtración del proceso para minimizar el vertido de silicato de sodio al agua (véanse las Secciones 7.8.1.2, 7.8.2.3. y 7.8.3.6).
2. Mantener el consumo neto de energía del proceso en el rango de 0,4 a 0,6 GJ por tonelada de producto licor de silicato de sodio al 48%, utilizando el control mejorado del proceso en las fases de mezclado y filtración del proceso (véanse las Secciones 7.8.1.2 y 7.8.3.6).

7.9 Carburo de silicio

7.9.1 Información general

7.9.1.1 INTRODUCCIÓN

El carburo de silicio (SiC) es una sustancia que únicamente se produce de forma natural como moissanita mineral en el hierro de meteorito del Cañón del Diablo en Arizona, EE.UU.

El carburo de silicio se emplea en la producción de abrasivos (debido a su extrema dureza), de refractarios sofisticados, de resistencias eléctricas a elevada temperatura (debido a la conductividad eléctrica) y de diodos para rectificadores eléctricos (debido a sus propiedades semiconductoras). También se utiliza en la industria metalúrgica. Las industrias metalúrgicas, refractarias y de abrasivos son habitualmente los principales usuarios del carburo de silicio. El SiC también se emplea para elementos calentadores en hornos eléctricos y equipos electrónicos. La producción actual en Europa es de aproximadamente 50% de calidad metalúrgica y el otro 50% de alta calidad para aplicaciones refractarias y de abrasivos. No obstante, la cuota de mercado podría diferir de las cifras arriba señaladas.

La primera producción comercial comenzó a finales del siglo XIX cuando Acheson desarrolló un proceso con arena reactiva y coque en un horno de resistencia. Hoy en día aún se emplea el proceso de producción básico del carburo de silicio. En 2005, la producción mundial se estimó en cerca de 750.000 toneladas al año.

Las siguientes instalaciones en Europa producen carburo de silicio:

País	Ubicación	Capacidad (toneladas al año*)
Noruega	Orkanger, Orkdal	15.000
	Arendal	25.000
	Lillesand	18.000
Rumanía	Turda	20.000
	Titu, Slatina	30.000
Rusia	Volgograd	72.000
España	Mansilla de las Mulas, Puente de Vadillos	30.000
Suiza	Bodio	Se desconoce
Países Bajos	Delfzijl	65.000
Ucrania	Zaporozsky	30.000

*Basado en los datos de 2002

Tabla 7.57: Productores de carburo de silicio en Europa y capacidades evaluadas de las instalaciones de SiC [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

La producción de SiC está influida por dos importantes restricciones. Por un lado, requiere una cantidad significativa de energía y, por consiguiente, muchos productores han ubicado sus instalaciones cerca de fuentes energéticas de bajo coste. Por otro lado, la necesidad de cumplir las estrictas normativas medioambientales afecta cada vez más a los productores en Europa y EE.UU.

7.9.1.1 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Las propiedades del carburo de silicio lo convierten en una materia útil para diversos procesos de producción. Es un material muy duro que ocupa una posición relativamente alta en la escala de dureza de Moh entre la alúmina en el 9 y el diamante en el 10. Es muy resistente al calor, en condiciones restrictivas sublima a aproximadamente 2.700 °C. Cuenta con una conductividad térmica muy elevada. A pesar de su dureza, es también muy frágil por lo que resulta difícil mantener las piezas grandes intactas.

Desde el punto de vista químico, el SiC es un material no humectante, lo que le proporciona una gran resistencia a muchas escorias y metales fundidos. Dado que las escorias no recubren bien el SiC, se evita que reaccione con ellas.

El contenido de SiC en la metalurgia se sitúa en el intervalo de 60 – 90%. El contenido en la calidad más alta será superior a 90%, habitualmente de 97 a 98%.

7.9.2 Procesos y técnicas aplicados

El carburo de silicio se produce comercialmente mediante electrorreacción química a elevada temperatura de arena de sílice de gran calidad (cuarzo) y carbono (normalmente coque de petróleo con un contenido bajo o medio de azufre), seleccionado por su pureza y su tamaño de partícula. El proceso llevado a cabo en hornos eléctricos de resistencia operados de forma discontinua requiere un gran consumo de energía (habitualmente 6,2 – 8 MWh/t de SiC al 100%).

La reacción básica es:



La reacción requiere 2,8 a 2,9 kg de materia prima para 1 kg de SiC. El consumo estequiométrico es de 2,4 kg de materias primas. Se logra el balance normalmente con humedad, volátiles y azufre.

La resistencia de calentamiento se sumerge en la materia previamente mezclada y la reacción tiene lugar alrededor de la resistencia. Una vez que finaliza el ciclo de reacción, el horno se puede enfriar y se recuperan los distintos grados de carburo de silicio dependiendo de su distancia con el electrodo.

Un diagrama de flujo del proceso simplificado en la Figura 7.33 muestra la aplicación de una técnica de horno de SiC.

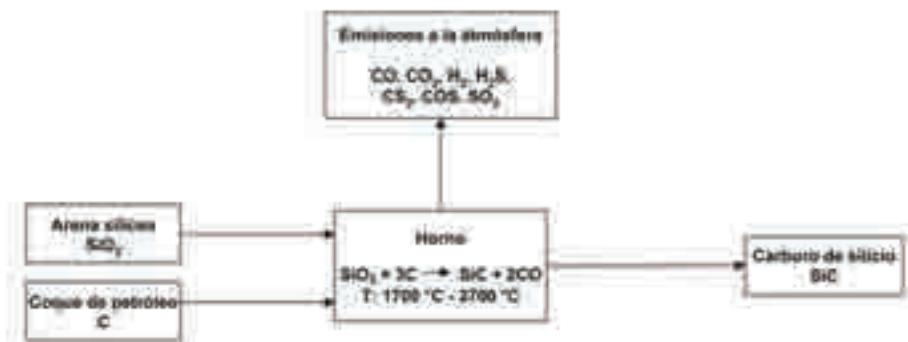


Figura 7.33: Diagrama simplificado de la producción de carburo de silicio [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

La mayoría de los productores en todo el mundo usan variaciones del horno eléctrico de Acheson. Cuando se enciende el horno, los electrodos de carbono se unen

mediante el núcleo de grafito que se coloca a lo largo del horno en medio de la mezcla que llena el horno. La corriente eléctrica que pasa por el núcleo de la resistencia genera una temperatura de unos 2400 °C. Dependiendo del tamaño del horno y del transformador, la reacción química de la sílice y el carbono se completa en un espacio de tiempo de 2 a 20 días. Una vez que ha finalizado el ciclo del horno, se obtiene una barra de carburo de silicio que se compone del 80 al 100% de SiC. La pureza del SiC disminuye desde el núcleo de la barra hasta las capas exteriores.

Cualquier material sin reaccionar se reutiliza en un nuevo lote. El material interior del SiC es de gran calidad y muy compacto y, a menudo, se denomina comercialmente como SiC “cristalino” o SiC crudo. El material exterior de menor calidad se denomina “amorfo” o “metalúrgico”.

El carburo de silicio producido en el lote se clasifica. Parte del mismo requiere un reprocesado mientras que el producto de mejor calidad se tritura para ajustarse a la distribución granulométrica adecuada. Tras retirar el cilindro del SiC y separarlo, el SiC crudo se tritura y se clasifica, normalmente en las instalaciones de refinado específicas, de acuerdo con la calidad y el tamaño de partículas del SiC.

Las emisiones a la atmósfera son una de las principales preocupaciones en los procesos de producción del SiC. En concreto, se puede recuperar monóxido de carbono pero algunas instalaciones no tienen la posibilidad de asumir dicha recuperación.

7.9.2.1 CONFIGURACIÓN DEL HORNO – DISEÑO TRADICIONAL

La mayor parte de las instalaciones productoras de SiC en todo el mundo están compuestas de hornos de SiC tradicionales del tipo estacionario. La instalación tradicional incluye de dos a seis hornos por grupo con un transformador.

Los hornos se colocan dentro de las naves para horno y se equipan normalmente con laterales refractarios extraíbles. Un horno de SiC móvil está compuesto por una serie única o acoplada de secciones sobre ruedas. Se puede mover de un lugar a otro por medio de raíles.

El tamaño de los hornos convencionales varía de 10 a 20 m. Su eficiencia térmica asciende al 50 – 65%. El periodo de reacción en el horno tradicional es de uno a tres días aproximadamente. Una característica de la configuración tradicional es el rendimiento superior del SiC cristalino debido a un gradiente de temperatura relativamente pronunciado.

7.9.2.2 CONFIGURACIÓN DEL HORNO – DISEÑO FREILAND

En la década de los setenta, se desarrolló un nuevo diseño denominado “freiland”. Los hornos de SiC de gran capacidad tienen una longitud máxima de 60 m, llevan electrodos inferiores (línea recta en forma de U) y sin extremo de las paredes laterales. Los hornos se colocan en el exterior. El tiempo de reacción es de cerca de ocho días.

El nuevo diseño permite reducir ciertos problemas medioambientales que surgen de la producción de SiC. Aunque se constata que la eficiencia termodinámica de horno freiland sin recogida de gas se sitúa al mismo nivel que la configuración del horno tradicional, el proceso freiland ofrece una mejor eficiencia energética debido a la mayor capacidad del horno y a un mejor aislamiento.

Cuando el gas del proceso se recoge bajo la lámina de PE, se puede tratar. La energía del gas del proceso se puede recuperar de forma adicional en una planta de recuperación de energía. Esto mejora, además, la eficiencia termodinámica general.

La técnica de horno freiland se aplica en los Países Bajos, EE.UU., Brasil y Venezuela.

Los productores de SiC neerlandeses y estadounidenses utilizan un sistema integrado de prevención de la contaminación recogiendo gas bajo la lámina y emplean una instalación de desulfuración. La planta de SiC neerlandés también tiene una planta para la recuperación de energía. Los productores de SiC brasileños y venezolanos queman el gas del proceso en el horno.

7.9.3 Consumo actual y niveles de emisión

Teniendo en cuenta el impacto medioambiental de la producción de SiC, se debería distinguir entre dos configuraciones de horno distintas: con las técnicas tradicionales y las técnicas freiland. Ambas técnicas podrían diferir o tener posibilidades e implicaciones medioambientales distintas para aplicar las técnicas de final de proceso.

Las emisiones se originan por las siguientes actividades de producción:

- terreno de horno
- calefacción
- clasificación y procesamiento del carburo de silicio crudo
- almacenamiento y transporte del carburo de silicio.

Las emisiones también pueden estar relacionadas con el uso de instalaciones medioambientales con respecto a la técnica de horno:

- recogida de gas;
- desulfuración;
- recuperación de energía;
- técnicas de reducción de NO_x;
- prevención y recogida de polvo ;
- coque de petróleo con bajo contenido en azufre;
- tratamiento de aguas residuales.

El uso de materia prima de arena de sílice y carbono es independiente del diseño del horno.

7.9.3.1 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

El gas del proceso es la fuente de emisiones a la atmósfera más importante. Cerca del 92 – 95% del gas del proceso se forma por CO, H₂ y CO₂. El resto contiene H₂S, CS₂, COS, N₂, O₂, CH₄ y trazas de CH₃SH. Los compuestos volátiles de azufre (SO₂, H₂S, CS₂, COS y CH₃SH) se originan por el azufre presente en el coque, un subproducto de la refinería petrolífera. Las emisiones de H₂S y otros componentes volátiles que causan problemas de olor, incluso a concentraciones muy bajas, son importantes a nivel local.

El coque contiene además hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados en pequeñas cantidades. Para la producción de carburo de silicio verde, se puede añadir al horno la fuente de materias con N, lo que provoca emisiones de NO_x. (No se añade nitrógeno al proceso en las dos instalaciones noruegas que producen crudo verde.). Las emisiones de polvo se deben a las siguientes actividades: construcción y desmantelamiento de los hornos, almacenamiento y transporte de la materia prima (arena, coque y material de aislamiento), trituración de coque y mezcla de la carga.

A fin de comparar, de forma compleja, el funcionamiento de los hornos tradicionales y los hornos freiland y extraer conclusiones firmes sobre las ventajas de cada uno de estos procesos, debido a la complejidad de la medición y teniendo en cuenta el nivel de utilización de la capacidad al que funcionan las instalaciones, sería necesario ilustrar de forma más detallada las siguientes opciones:

- el horno tradicional frente al horno freiland, ambos procesos operan sin recogida de gas (configuración básica del proceso de SiC);
- el horno tradicional sin recogida de gas frente al horno freiland con recogida de gas;

- el horno tradicional con sistema de prevención y recogida de polvo frente al horno freiland con sistema de prevención de polvo.

Aunque existen ciertas diferencias en los datos relacionados con los parámetros operativos y las emisiones señaladas en el horno tradicional frente al horno freiland, la Tabla 7.58 y Tabla 7.59 ofrecen un resumen aproximado de los posibles contaminantes del aire, sus fuentes y una indicación de las emisiones específicas de estos contaminantes.

Estas cifras se basan en la producción de SiC al 100%. La Tabla 7.58 hace referencia a las mediciones de las instalaciones noruegas. Los datos señalados asumen que el CO₂ y los compuestos de azufre permanecen iguales a pesar de la instalación de sistemas para eliminar polvo. En el caso de partículas, los datos hacen referencia a los datos una vez que se ha empleado el sistema para eliminar polvo. La Tabla 7.59 hace referencia a las mediciones del productor neerlandés y especifica los niveles de emisión para un sistema sin control después de la desulfuración y la recuperación de energía.

Componente de emisiones	Origen	Emisión específica (kg por tonelada de SiC)			
		Arendal	Lillesand	Orkdal	
CO ₂	Producto de combustión del gas del proceso	2180 – 2800			
Azufre total expresado en SO ₂	Oxidación del azufre presente en el coque de petróleo	23 – 35	29 – 36	29 – 36	
SO ₂	Oxidación del azufre presente en el coque de petróleo	15 – 24	17 – 23	-	
COS	Compuestos de azufre presentes en el coque de petróleo	4,5 – 6,7	5,6 – 7,2	-	
CS ₂		2,2 – 3,3	2,9 – 3,6	-	
H ₂ S		0,3 – 0,7	0,5	-	
(CH ₃) ₂ S		1,1 – 1,7	1,4 – 1,8	-	
NO _x		-	-	0,5	
Partícula		11 – 12	6	11 – 13	
Emisiones específicas (g por tonelada de SiC)					
HAP	Presente en las materias primas	33	32 – 33	19 – 21	
As		-	0,6	1,3	
Cd		-	0,14	2,1	
Cr ³		2,3	7,5	2,1	
Cu		2,2	7,7	2,1	
Hg		-	0,06	0,007	
Pb		4,8	10,2	0,6	
Comentarios:					
<u>CO₂</u> : Actualmente los productores noruegos están utilizando un factor de 2,56 kg de CO ₂ por kg de SiC producida para calcular las emisiones de CO ₂ . En cierta medida, esto es superior al factor estequiométrico de 2,2 que se puede deducir de la ecuación general SiO ₂ + 3 C = SiC + 2 CO. Esto se debe a que se tiene en cuenta que la conversión no es efectiva al 100%.					
<u>"Azufre total expresado en SO₂"</u> refleja las emisiones teóricas de SO ₂ , si todo el azufre presente en el coque de petróleo se convirtiese en SO ₂ (que no es el caso).					
<u>SO₂</u> es la parte de las emisiones totales de azufre que realmente se producen en forma de SO ₂ . Los estudios previos realizados en las instalaciones de Saint-Gobain, han señalado que cerca de 2/3 de las emisiones totales de azufre son de SO ₂ , mientras que un 1/3 son de otros gases como COs, CS ₂ , (CH ₃) ₂ S y H ₂ S.					
<u>COS, CS₂, (CH₃)₂S y H₂S</u> : Los productores noruegos han informado sobre las emisiones anuales de estos gases desde el año 2000. Los intervalos señalados en la tabla reflejan variaciones en el contenido de azufre del coque durante los últimos tres años (datos de 2005).					
<u>Metales pesados</u> : se midieron/calcularon en 2000. Las emisiones específicas señaladas en la tabla se calculan basándose en la distribución de los metales pesados encontrados en el estudio en cuestión.					

Tabla 7.58: Emisiones específicas del funcionamiento del horno tradicional (empresas noruegas) [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

Componente de emisiones	Origen	Emisión específica (kg por tonelada de SiC)		
		Freiland	Unidad de desulfuración	Planta de recuperación de energía
CO	Producto de combustión incompleta del gas del proceso	1500 ¹	-	5,3 – 11
CO ₂	Producto de combustión completa del gas del proceso	2300	-	2300
SO ₂	Oxidación de compuestos de azufre presentes en el gas del proceso	42 – 85 ²	6,4 – 11	42 – 85
H ₂ S	Emisión de gas durante el desmantelamiento del horno Vapor de agua durante la pulverización de las cubetas de agua de pulverización	0,2 (datos habituales – productor neerlandés) 0,8 ³		
Óxidos de nitrógeno (NO _x), compuestos de nitrógeno	Presente en el gas del proceso (coque, base de N para producir SiC verde) Emisión de las actividades de procesamiento (p. ej. secador), planta de recuperación de energía 2/3 emisión del proceso, 1/3 emisión térmica (combustión)	-	-	1,8 – 2,1
Partículas (p. ej. SiC en polvo, SiO ₂ , coque)	Construcción y desmantelamiento del horno, almacenamiento y transporte de la materia prima, procesamiento del crudo	2,5 ⁴	-	-
HAP y metales pesados	Presente en el coque	Pequeña cantidad	-	-

¹ Cuando el CO no se quema a CO₂, la emisión específica en relación con la concentración del gas del proceso es, en la práctica, de 650 – 1.000 kg por tonelada de SiC. Se quema en la planta de recuperación de energía, lo que provoca aprox. 5 a 6 kg por tonelada de SiC de emisión difusa de CO.

² 42 kg por tonelada de SiC si se utiliza el coque con un contenido de azufre del 1,5%, 85 kg por tonelada de SiC si se utiliza el coque con un contenido de azufre del 3%

³ Antes de construir una unidad de aguas residuales

⁴ Autorización para emitir 2,55 kg por tonelada de SiC, basada en el informe de un asesor independiente, febrero de 1995.

Tabla 7.59: Emisiones específicas del funcionamiento del horno freiland (empresa neerlandesa) [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

7.9.3.2 VERTIDOS AL AGUA – EMISIONES DESDE EL AGUA A LA ATMÓSFERA

Durante la operación tradicional del horno interior apenas se añade muy poca agua o ninguna. Por consiguiente, la contaminación del agua no es un problema para este tipo de operación.

En las instalaciones de SiC, que utilizan tecnología de horno freiland (Países Bajos, EE.UU., Venezuela y Brasil), se emplea agua para pulverizar los hornos y para enfriarlos una vez que ha finalizado el ciclo de producción y antes de retirar el cilindro de SiC. La mayor parte del agua por pulverización se evapora de la superficie del horno. El agua por pulverización también evita las emisiones de polvo y el olor del horno. Se suele pulverizar toda el área de producción para evitar emisiones de polvo.

La planta neerlandesa de SiC utiliza un circuito cerrado de agua por pulverización en el horno. Desde debajo de cada horno un sistema de drenaje de agua recoge el agua pulverizada. El agua del drenaje se contamina con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y H₂S. También el condensado, que se forma después de que se enfrie el gas del proceso, contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos y H₂S. Ambos flujos de las aguas residuales se tratan en la planta de tratamiento de aguas residuales. El agua limpia se recoge en las cubetas para agua y se utiliza de nuevo para la pulverización. Si la unidad de aguas residuales no está en funcionamiento (debido a una avería o a una parada de mantenimiento), el agua sin tratar se recoge en cubetas especiales.

El agua se almacena provisionalmente antes de ser tratada en la unidad de aguas residuales. Estas cubetas están forradas y cubiertas con lámina para protegerlas de las emisiones al suelo y a la atmósfera.

Los siguientes flujos de aguas se pueden distinguir de nuevo con respecto al uso de las instalaciones medioambientales:

- agua de regeneración de la planta de agua desmineralizada;
- líquido residual del proceso recuperación de azufre redox líquido (siglas en inglés LRSR).

7.9.3.3 CONTAMINACIÓN DEL SUELO (AGUAS SUBTERRÁNEAS)

Si las materias primas se almacenan en el interior, se utiliza muy poca agua o ninguna. Como ocurre con el funcionamiento del horno tradicional, no habrá contaminación del suelo ni de las aguas subterráneas [85, EIPPCB, 2004-2005].

Sin embargo, en algunos casos, la producción de carburo de silicio, al igual que cualquier otra operación que incluya coque de petróleo, puede contaminar el suelo. Las siguientes actividades /instalaciones pueden ser fuentes de contaminación:

- almacenamiento de coque, trituración, mezcla de la carga – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales, metales pesados;
- terreno de horno – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales, metales pesados.

En cambio, en las instalaciones de la planta de SiC neerlandesa que utiliza la configuración del horno freiland, las siguientes actividades /instalaciones pueden ser fuentes de contaminación:

- fosos de condensado de gas – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales;
- unidad de desulfuración – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales;
- unidad de tratamiento de aguas residuales – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales;
- cubetas de agua (lodo) – hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites minerales, metales pesados.

7.9.3.4 RESIDUOS SÓLIDOS

La producción de SiC apenas genera residuos relacionados con el proceso. El material sin reaccionar del horno se reutiliza en un nuevo lote como material aislante o de reacción.

Las fracciones de residuos relacionados con el proceso, por el funcionamiento de hornos convencionales tradicionales, incluyen principalmente fragmentos descascarillados de las paredes del horno y de los electrodos consumidos. El polvo del filtro recogido se recupera en los sistemas de tratamiento del gas del proceso.

Algunos flujos de residuos se pueden identificar asociados al uso de medidas medioambientales en el proceso freiland (p. ej. lámina de polietileno) e instalaciones medioambientales (p. ej. lodo de la planta de tratamiento de aguas residuales).

7.9.3.5 CONSUMO DE ENERGÍA

La producción de carburo de silicio es un proceso que requiere mucha energía. El consumo de energía específico de las instalaciones de horno tradicional varía de 7 a 8 MWh por tonelada de SiC al 100%. Las instalaciones noruegas constatan un consumo aproximado de 7,5 MWh por tonelada de SiC al 100%.

Las instalaciones que utilizan la técnica de horno freiland requieren menos energía. Los hornos son más grandes y están mejor aislados. El consumo de energía específico en las instalaciones neerlandesas alcanza de 6,2 a 7,2 MWh por tonelada de SiC al 100%. El diseño de los hornos freiland permite la recuperación de energía del gas del proceso después de su desulfuración. No obstante, en la planta de SiC en los Países Bajos (la única instalación en el mundo que

cuenta con una planta de recuperación de energía) el consumo de energía alcanza de 5,2 a 6,2 MWh por tonelada de SiC al 100%.

7.9.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.9.4.1 USO DE COQUE CON BAJO CONTENIDO EN AZUFRE

Descripción

El uso de coque con bajo contenido en azufre es, por lo general, la única medida aplicada para minimizar el H₂S y las emisiones de SO₂ cuando se utiliza la técnica del horno tradicional. Estos hornos convencionales suelen emplear coque de petróleo que contiene <1,5 a 3% de azufre.

Por lo general, en los permisos no se determina el porcentaje de azufre en Europa. En cambio, las emisiones se regulan por límites de emisiones de SO₂.

Los hornos freiland equipados con una unidad de desulfuración también están preparados para utilizar coque con un contenido más elevado de azufre, pero el uso de coque con bajo contenido en azufre en este proceso puede reducir de forma adicional la emisión total de SO₂. Para la planta de SiC en los Países Bajos, con un funcionamiento normal, no se establece el porcentaje de azufre en coque. Sin embargo, durante las paradas de mantenimiento previstas para la unidad de desulfuración que superen las 48 horas, se debe utilizar un 1,5% de azufre en la mezcla.

Ventajas medioambientales logradas

El uso de coque con bajo contenido en azufre permite reducir las emisiones de H₂S y de SO₂, en concreto, cuando se utiliza la técnica de horno tradicional.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Véase la Sección 7.9.3.1 y, en concreto, la información en la Tabla 7.58, Tabla 7.59 y Tabla 7.60.

La Tabla 7.60 muestra el porcentaje de azufre en el coque utilizado durante los últimos 10 años (1993 - 2002) en las tres instalaciones noruegas de SiC:

Ubicación	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Arendal	1,91	1,73	2,42	2,01	1,46	1,51	1,74	1,54	1,12	1,55
Lillesand	2,23	2,08	2,17	1,87	1,76	1,38	1,94	1,65	1,50	1,79
Orkdal	3,00	2,57	2,85	2,85	2,84	2,26	1,53	1,59	1,28	1,27

Tabla 7.60: Contenido de azufre en el coque utilizado en las tres instalaciones noruegas (1993-2002) – mostrado como porcentaje [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen carburo de silicio y, en concreto, a las instalaciones de SiC que utilizan hornos tradicionales que no están conectados a una unidad de desulfuración.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Las plantas de carburo de silicio de Orkdal, Arendal, y Lillesand, Noruega. Para la técnica de horno freiland: la planta en los Países Bajos – véase la Tabla 7.57.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.4.2 Desulfuración del gas

Descripción

Cuando el gas se recoge, se pueden aplicar técnicas de desulfuración antes o después de quemar el gas del proceso. Las instalaciones de SiC en los Países Bajos y en EE.UU. son las únicas instalaciones que emplean una planta de desulfuración (datos de 2005).

El gas del proceso, formado por CO, CO₂, H₂ y los distintos compuestos de azufre (H₂S, SO₂, COS y CS₂), se recoge bajo la lámina de polietileno y pasa a través del sistema que recoge el gas hasta la planta de desulfuración.

Desulfuración del gas del proceso

En el proceso utilizado en la planta de SiC en los Países Bajos, el COS y el CS₂ se transforman primero catalíticamente en H₂S. Además, se emplea un proceso de recuperación de azufre redox líquido. Una solución acuosa que contiene un

complejo de hierro, cataliza la reacción de oxidación de H₂S con oxígeno en azufre elemental y agua.

Las ventajas del proceso de LRSR son la ausencia de sensibilidad relativa al CO₂ y la gran flexibilidad con respecto a la cantidad (volumen y concentración) del gas y del H₂S. Gran parte del contenido de CO₂ no permite aplicar el Proceso Claus utilizado en refinerías.

Desde el punto de vista teórico, también se puede utilizar la desulfuración para el gas de combustión. Tal y como se conoce actualmente (2005), únicamente se ha implantado en una planta suiza optimizada para producir grafito.

Ventajas medioambientales logradas

La desulfuración del gas del proceso permite una reducción sustancial de las emisiones de distintos compuestos de azufre (H₂S, COS y CS₂) a la atmósfera.

Efectos cruzados

Las aguas residuales biodegradables, no tóxicas y degeneradas que proceden de la solución del complejo de hierro líquido. Se puede utilizar azufre en la industria del procesamiento de azufre.

Datos operativos

Las emisiones de SO₂ en la planta de SiC en los Países Bajos varían entre 6,4 y 11 kg por tonelada de SiC al 100%, incluyendo las paradas (por mantenimiento). Las instalaciones de SiC en EE.UU. no transforman el COS y CS₂ en H₂S, por lo que estos compuestos no se eliminan durante el proceso, provocando que la eficiencia de eliminación general sea inferior.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable cuando se recoge el gas del proceso.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de silicio en Delfzijl, Países Bajos – véase la Tabla 7.57.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.4.3 RECUPERACIÓN DE ENERGÍA

Descripción

La recogida del gas del proceso permite la recuperación de energía. El gas se recoge bajo la lámina de polietileno, se dirige a la planta de recuperación de energía donde el gas se quema y la energía se recupera. La electricidad se devuelve al proceso de producción. La planta neerlandesa de SiC es la única instalación que cuenta con una planta de recuperación de energía. La energía recuperada supone cerca del 15% del consumo de energía de la empresa.

Ventajas medioambientales logradas

La recuperación de energía permite la reducción de los combustibles fósiles utilizados en la generación de electricidad necesaria para la producción de carburo de silicio y, por consiguiente, en términos generales tiene un impacto positivo en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Se han constatado emisiones adicionales de NOx causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

La producción de carburo de silicio es un proceso que requiere mucha energía. El consumo específico de energía de las instalaciones de horno tradicional varía de 7 a 8 MWh por tonelada de SiC. Las instalaciones que utilizan la técnica de horno freiland necesitan menos energía, es decir, 6,2 – 7,2 MWh por tonelada de SiC.

Con la recuperación de energía del gas del proceso en la instalación de carburo de silicio en los Países Bajos, el consumo de energía asciende a 5,2 – 6,2 MWh por tonelada de SiC (véase la Sección 7.9.3.5 más arriba).

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a la instalación de carburo de silicio equipada con un sistema de recogida de gas del proceso.

Economía

No se han aportado datos. No obstante, el ahorro de energía es de aprox. 1 MWh por tonelada de SiC producida.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética en el proceso, combinada con la protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de silicio en Delfzijl, Países Bajos – véase la Tabla 5.57.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.4.4 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE NO_x

Descripción

Las emisiones de NO_x tienen una importancia secundaria si se tienen en cuenta las emisiones relacionadas con el proceso. No obstante, tienen una importancia considerable con respecto al funcionamiento habitual de la planta de recuperación de energía cuando se quema gas para la producción de electricidad. La instalación en los Países Bajos mostró distintas técnicas de reducción de NO_x en el pasado pero esto no produjo ninguna aplicación específica. Al parecer la causa de ello es la composición alterante del gas del proceso con respecto al caudal, el valor calorífico y el contenido de humedad.

Ventajas medioambientales logradas

Aún no se ha aplicado esta técnica a escala industrial y, por consiguiente, se desconocen sus beneficios.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se ha aportado información.

Aplicabilidad

En caso de ser eficaz, la técnica potencial sería aplicable a las instalaciones de carburo de silicio equipadas con recuperación de energía.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Aún no se ha aplicado esta técnica a escala industrial.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.4.5 PREVENCIÓN DEL POLVO

Descripción

Las emisiones de polvo de los hornos de SiC dependen en gran parte de cómo se operan. Las emisiones de polvo más grandes se producen normalmente durante el desmantelamiento de los hornos y también cuando los hornos están “soplando”.

Las siguientes medidas son importantes:

- uso de periodos largos de refrigeración antes de desmantelar los hornos: Las emisiones de polvo por el desmantelamiento de hornos se podrían reducir permitiendo que los hornos se enfrién al máximo antes de ser desmantelados y así se reduciría la flotabilidad de los gases del proceso y el polvo. Esto se podría realizar pulverizando la superficie de un horno con agua o permitiendo que se enfríe durante un periodo prolongado antes de su desmantelamiento;
- enfriamiento rápido del soplado: El soplado se debería templar lo antes posible para limitar las emisiones a la atmósfera. Esto se efectúa normalmente cubriendo la superficie del horno con material de carga;
- el tratamiento “fin del proceso” de las emisiones de polvo para hornos tradicionales colocados en el interior: Las dos medidas de fin de proceso más importantes en las instalaciones noruegas de SiC son el sistema de filtro de tela en Arendal¹ y la unidad de tratamiento instalada en las chimeneas en Lillesand². Además, los sistemas de filtro de tela se instalan para reducir emisiones de polvo de las instalaciones de trituración de coque, mezcla de carga y refinado. Las tres instalaciones noruegas (enumeradas en la Tabla 7.5) cuentan con instalaciones interiores de trituración de coque y mezcla de carga así como con cintas transportadoras cerradas/interiores para el transporte de materias primas. Todas las materias primas se almacenan en el interior.

¹ Se instala un sistema de filtrado y recogida de humos en una de las naves del horno en Arendal. El sistema consiste en registros y ventiladores que recogen los gases del proceso desde dentro de la nave del horno y los dirigen a un filtro de tela convencional. El sistema de filtro no está dimensionado para tratar todo el volumen de aire que abandona la nave del horno. La capacidad del filtro es de 750000 m³/h mientras que el aire total es de cerca de 2 millones de m³/hora. Por tanto, es importante que los registros y los ventiladores se operen de tal forma que los gases del proceso más contaminantes se recojan en cualquier momento. Por ejemplo, cuando un horno debe desmantelarse, se deberían cerrar los registros que se encuentran justo encima en el techo para que se pueda recoger y filtrar el polvo que se produce por las operaciones de desmantelamiento.

² En Lillesand, los gases del proceso y el polvo abandonan la nave del horno a través de 28 chimeneas. En 1998 se instalaron en todas las chimeneas unidades de tratamiento parecidos a los filtros electroestáticos para reducir las emisiones de polvo. La capacidad total de los ventiladores en las chimeneas es de 2 millones m³/h. Las unidades de tratamiento reducen las emisiones de polvo en 30 – 35 %.

En la instalación neerlandesa de SiC en Delfzijl se aplican las siguientes medidas:

- pulverización de agua durante el desmantelamiento de los hornos;
- pulverización de agua de las áreas de la planta con instalación de pulverización móvil;
- barrido diario de las áreas de la planta;
- reducción de polvo con sistemas de filtración durante el desmantelamiento y trituración del crudo en las naves de procesamiento;
- humidificación (humectación) del coque en las áreas de almacenamiento con agua por pulverización;
- almacenamiento de arena y productos finos en cajas cerradas;
- sistemas cerrados para la trituración de coque y la mezcla de carga, sin emisiones de polvo.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de las emisiones de polvo a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

No se ha aportado información, aparte de la incluida en el párrafo de la “descripción” anterior. Consultese también la información sobre las emisiones de partículas incluidas en la Tabla 7.58 y la Tabla 7.59.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a todas las instalaciones de carburo de silicio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

Las plantas de carburo de silicio en Arendal y Lillesand, Noruega.

La planta de carburo de silicio en Delfzijl, Países Bajos – para pulverización de agua – véase la Tabla 7.57.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.4.6 PROTECCIÓN DEL SUELO Y LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

Descripción

Aparte del almacenamiento interior de las materias primas y del uso de poca o nada de agua, en lo que respecta a la configuración del horno tradicional se puede emplear una medida de retención del fluido en el suelo de almacenamiento de coque, la trituración de coque y la mezcla de carga y el terreno del horno, para evitar la contaminación del suelo y de las aguas subterráneas.

Con respecto a la configuración de horno freiland existen:

- medidas de retención del fluido en el suelo de almacenamiento de coque, la trituración de coque y la mezcla de carga;
- medidas de retención del fluido en la parte inferior del terreno del horno en combinación con un sistema para recoger el agua de drenaje del horno y un sistema de supervisión de aguas subterráneas;
- suelos estancos a los fluidos en la unidad de desulfuración y en la unidad de tratamiento de aguas residuales;
- lámina estanca a los fluidos en la parte inferior de las cubetas de aguas residuales.

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de residuos sólidos y líquidos de las operaciones del proceso de SiC vertido al suelo y a las aguas subterráneas.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se ha aportado información aparte de la incluida en el párrafo anterior de la “descripción”.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a todas las instalaciones de carburo de silicio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de carburo de silicio en Delfzijl, Países Bajos – véase la Tabla 7.57.

Documentación de referencia

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

7.9.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carburo de silicio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

En 2005, el carburo de silicio se producía utilizando una reacción química de sílice (cuarzo) y carbón (coque, carbón y carbón de leña) a alta temperatura en un proceso discontinuo llevado a cabo en hornos de resistencia eléctrica. Se utilizaban dos configuraciones de horno distintas: el horno tradicional (bien interno o externo) y el freiland (exterior) – véase la Sección 7.9.2.

La configuración tipo freiland podría tener un menor impacto medioambiental que la configuración tradicional, dado que permite el uso de instalaciones medioambientales (unidad de desulfuración, planta de recuperación de energía, planta de tratamiento de aguas residuales). Sin embargo, si la instalación de horno freiland funciona sin recoger gas del proceso, esta configuración tiene implicaciones medioambientales comparables a la configuración tradicional.

Se pueden utilizar técnicas de prevención de polvo para la configuración freiland. La prevención y la recogida de polvo se pueden utilizar para la configuración tradicional cuando los hornos se encuentran en el interior.

Por lo general, en el ámbito de los fabricantes de carburo de silicio se considera que para la producción de carburo de silicio en el horno freiland, hay ciertos aspectos de viabilidad técnica que normalmente permiten niveles de emisión inferiores frente al horno tradicional. Existen alternativas, que ya se han probado, para instalar una unidad de desulfuración tal y como se describe en la Sección 7.9.4.2 y para utilizar una unidad de recuperación de energía según lo descrito en la Sección 7.9.4.3.

Dado que la aplicación de las MTD difiere con respecto a las configuraciones de hornos que se utilizan, se deben extraer conclusiones sobre las MTD para la configuración tradicional y para la configuración freiland respectivamente:

Para la producción de carburo de silicio basada en la configuración de horno tradicional una MTD debe:

1. Diseñar, mantener y operar adecuadamente la instalación de carburo de silicio, ahorrar en materias primas y energía y reducir el impacto de la producción de SiC en el medio ambiente – véanse las Secciones 7.9.2 y 7.9.3.

Nota:

Tener en cuenta la salud y la seguridad de los trabajadores es también un objetivo importante.

2. Utilizar sílice y coque de petróleo como materias primas a 2,8 – 2,9 toneladas por tonelada de SiC al 100% y 7 – 8 MWh de electricidad por tonelada de SiC al 100% – véanse las Secciones 7.9.2 y 7.9.3.5.
3. Utilizar, en la medida de lo posible, coque con bajo contenido en azufre, preferiblemente con menos del 1,5% de azufre por término medio, y en ningún caso por encima del 2,5% de media, como medida primaria para minimizar las emisiones de H₂S, SO₂ y otros compuestos de azufre a la atmósfera (véanse las Secciones 7.9.3.1 y 7.9.4.1).
4. Reducir la generación y emisiones de polvo en la medida de lo posible aplicando una combinación de medidas integradas en el proceso, técnicas de reducción de polvo y de final del proceso (véanse las Secciones 7.9.3.1 y 7.9.4.5), incluyendo:
 - uso de periodos largos de refrigeración antes de desmantelar los hornos;
 - templado rápido de los soplados cubriendo la superficie del horno con material de carga;
 - aplicación de un sistema de filtro de tela o un tratamiento parecido a los filtros electroestáticos para reducir las emisiones de polvo en las naves de producción;
 - almacenamiento interior de las materias primas;
 - cintas transportadoras cerradas/interiores para el transporte de materias primas;
 - aplicación de sistemas de filtro de tela en las instalaciones de trituración de coque, mezcla de carga y refinado (que se deberán ubicar en el interior).
5. Limitar las emisiones de polvo a niveles inferiores de 13 kg por tonelada de SiC al 100% – véase la Sección 7.9.3.1

Nota:

Se presenta el nivel MTD de acuerdo con el método de mediciones utilizado en Noruega.

6. Proteger el suelo (y las aguas subterráneas) almacenando las materias primas en el interior, utilizando poca agua en todas las operaciones y, dado el caso, empleando medidas para retener fluidos en el suelo del almacenamiento y la trituración de coque, la mezcla de carga y el terreno de horno, en la medida en que resulte adecuado (véanse las Secciones 7.9.3.3 y 7.9.4.6).

Para la producción de carburo de silicio basada en la configuración de horno freiland, una MTD debe:

1. Diseñar, mantener y operar adecuadamente la instalación de carburo de silicio, ahorrar materias primas y energía y reducir el impacto de la producción de SiC en el medio ambiente – véanse las Secciones 7.9.2 y 7.9.3. Tener en cuenta la salud y la seguridad de los trabajadores es también un objetivo importante.
2. Utilizar sílice y coque de petróleo como materias primas a 2,8 – 2,9 toneladas de materia prima y 6,2 – 7,2 MWh de electricidad por tonelada de SiC al 100% – véanse las Secciones 7.9.2, 7.9.3.5 y 7.9.4.3.
3. Instalar equipos de recogida de gas para eliminar el azufre y recuperar la energía derivada del gas (véanse las Secciones 7.9.4.2 y 7.9.4.3).
4. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera a un intervalo de 6,4 – 11 kg por tonelada de SiC al 100% En los Países Bajos, esto se logra aplicando técnicas de desulfuración, incluyendo la conversión catalítica de COS y CS₂ a H₂S, seguido de la oxidación de H₂S al azufre elemental utilizando un proceso de hierro quelado (véanse las Secciones 7.9.3.1, 7.9.4.1 y 7.9.4.2).

Se deberían utilizar coques con bajo contenido en azufre si no se puede lograr el intervalo de 6,4 – 11 kg SO₂ por tonelada de SiC al 100%.

5. Recuperar la energía del gas del proceso, recuperar cerca de 1 MWh de energía por tonelada de SiC producida, utilizando un sistema de combustión de gas y de generación de electricidad (véanse las Secciones 7.9.3.5 y 7.9.4.3).
6. Reducir la generación de polvo y las emisiones a la atmósfera aplicando medidas integradas en el proceso y técnicas de reducción de polvo y de fin del proceso (véanse las Secciones 7.9.3.1 y 7.9.4.5), incluyendo:
 - pulverización de agua durante el desmantelamiento de los hornos (si se usa esta medida, se debería emplear un circuito cerrado de agua para pulverización en el horno y para la planta de tratamiento de aguas residuales);

- pulverización con agua de los caminos del emplazamiento con instalación de pulverización móvil;
 - barrido diario de los caminos del emplazamiento;
 - almacenamiento interior de las materias primas; si el coque se almacena en el exterior, se debería humedecer con agua por pulverización;
 - cintas transportadoras cerradas/interiores para el transporte de materias primas;
 - sistemas cerrados para la trituración de coque y mezcla de carga.
7. Limitar las emisiones de polvo a niveles por debajo de 2,5 kg por tonelada de SiC al 100% – véanse las Secciones 7.9.3.1 y 7.9.4.5.

Nota:

Se presenta el nivel MTD de acuerdo con el método de mediciones utilizado en los Países Bajos.

8. Proteger el suelo y las aguas subterráneas utilizando (véanse las Secciones 7.9.3.3 y 7.9.4.6) una de las siguientes técnicas o la combinación de las mismas:
- medidas para retener fluido para el suelo de almacenamiento de coque, trituración de coque y mezcla de carga;
 - medidas para retener fluido en la parte inferior del terreno del horno en combinación con un sistema para recoger el agua de drenaje del horno y un sistema de supervisión de aguas subterráneas;
 - suelos estancos a los fluidos en la unidad de desulfuración y unidad de tratamiento de aguas residuales;
 - lámina estanca a los fluidos en la parte inferior de las cubetas de aguas residuales.

7.10 Zeolitas

7.10.1 Información general

7.10.1.1 INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos naturales o sintéticos (fundamentalmente) de sodio, pero también de potasio, calcio, magnesio y otros cationes con una estructura abierta de cristal tridimensional donde las moléculas de agua se mantienen en cavidades dentro de la red cristalina. Las zeolitas sintéticas se diseñan específicamente para su aplicación. Esto se logra gracias a las condiciones operativas necesarias para producir aluminosilicato de sodio básico y a las operaciones de acabado como intercambio de iones, inclusiones de metales preciosos, tratamien-

tos ácidos y térmicos, granulación, etc. [6, CEFIC, 2002]. Las zeolitas se pueden emplear en la industria de detergentes como agente acomplejante para el calcio y el magnesio, como adsorbedores para gases y agua (p. ej. secado, purificación, separación) y, por tal motivo, a menudo se denominan “tamices moleculares”, y también se emplean como base para catalizadores utilizados en refinerías de petróleo, la industria petroquímica y la síntesis de productos orgánicos intermedios.

Las zeolitas adquirieron importancia en la industria en los años cincuenta cuando las zeolitas sintéticas empezaron a estar disponibles a escala industrial. Desde entonces, el consumo mundial en las áreas de intercambio de iones, adsorción y catálisis ha ido creciendo progresivamente. En las nuevas zeolitas, el aluminio y la sílice de las zeolitas clásicas se han sustituido parcialmente por otros elementos [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

El consumo de zeolitas en los principales sectores de aplicación: la adsorción, los detergentes, y los catalizadores determinan su capacidad de producción y su producción. En la Tabla 7.62 más abajo se indican los volúmenes de producción de zeolitas en Europa en 2002.

Desde el punto de vista químico, las zeolitas se diferencian por su relación Si/Al en su composición aniónica. Esto varía de 1 (en la zeolita A) a ∞ en la silicalita (una modificación de sílice cristalina sin aluminio).

Desde el punto de vista industrial, la zeolita sintética más importante es la zeolita A, seguida de las zeolitas X e Y con una relación Si/Al de 1,5/3. La resistencia al ácido y la estabilidad térmica de las zeolitas aumenta a medida que se incrementa la relación Si/Al [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

Debido a su uso mundial como reforzador (builder) del detergente, la zeolita A (su fórmula química es $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$) se produce en los volúmenes más grandes y es, con gran diferencia, el producto más importante de la gran familia de tamiz molecular que ha experimentado un amplio y rápido crecimiento [13, EIPPCB, 2000].

Las materias primas son una solución de silicato de sodio y una solución de aluminato de sodio que se preparan con hidróxido de aluminio disuelto en sosa cáustica. La reacción suele tener lugar en un reactor con agitación donde se precipita el gel de zeolita. Este gel se lava y se filtra. La zeolita se seca y se envía en forma de sólido o se pone en suspensión y se vende como tal, o se envía de ambas formas [6, CEFIC, 2002].

Muchos productores de detergentes prefieren el lodo de zeolita en vez del polvo de zeolita. En este caso a la zeolita filtrada se le añade el agua y el estabilizador

de suspensión para evitar la sedimentación rápida. En caso contrario, la zeolita se seca mediante pulverización [13, EIPPCB, 2000].

Las variaciones en las condiciones de reacción (relación SiO₂/Na₂O, temperatura de reacción, tiempo de residencia, intensidad de mezclado, etc.) generan otro tipo de zeolitas, p. ej. zeolita Y o zeolita ZSM-5 utilizadas fundamentalmente para producir catalizadores (isomerización, alquilación, etc.) [6, CEFIC, 2002].

Las emisiones a la atmósfera son un problema cuando se producen zeolitas secas y también se han de tener en cuenta las emisiones de polvo en los flujos de ventilación desde el secador y su posterior manipulación. Los vertidos al agua son insignificantes ya que normalmente el licor madre y el agua de lavado están concentrados y el agua evaporada no contiene prácticamente contaminantes mientras que la parte restante que contiene sales, se recicla en el reactor. La generación de residuos es insignificante [6, CEFIC, 2002].

7.10.1.2 IDENTIDAD DE PRODUCTO

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos con una estructura compuesta de sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), en diferentes proporciones, además de óxidos metálicos. Se producen mediante el tratamiento hidrotérmico de un aluminosilicato sólido o de un gel obtenido mediante la reacción de hidróxido de sodio, alúmina hidratada y silicato de sodio. En el producto obtenido inicialmente, o en un producto análogo que ocurre de forma natural, se pueden intercambiar parcialmente los iones para introducir otros cationes. Las zeolitas específicas se identifican mediante anotaciones que indican su estructura de cristal y su cátion predominante, p. ej. KA, CaX, NaY [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.1.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

7.10.1.3.1 *Propiedades físicas*

La mayoría de las propiedades físico-químicas de la zeolita se determinan fundamentalmente por el contenido de aluminio de su composición [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], tal y como se indica en la Tabla 7.61.

Tipo	Fórmula	Tamaño poro (Å)	SiO₂/Al₂O₃ (relación molar)
Zeolita A	Na ₁₂ {(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂ } 27 H ₂ O	4,1	2,0 – 2,5
Zeolita X	Nas ₆ {(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆ } 264 H ₂ O	7,4	2,0 – 3,0
Zeolita Y	Na ₅₆ {(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆ } 250 H ₂ O	7,4	3,0 – 5,5
Zeolita L	K ₉ {(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇ } 22 H ₂ O	7,1	6,0 – 10,0
Zeolita P	Na ₆ {(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ } 15 H ₂ O	3,1 x 4,5 2,8 x 0,48	2,0 – 5,0
Mordenita	Nas ₇ {(AlO ₂) _{8,7} (SiO ₂) _{39,3} } 24 H ₂ O	6,7 x 7,0	8,0 – 10,0
ZSM 5	Na _{0,3} H _{3,8} {(AlO ₂) _{4,1} (SiO ₂) _{91,9} }	5,4 x 5,5 5,1 x 5,5	30 – ∞
ZSM 11	Na _{0,1} H _{1,7} {(AlO ₂) _{1,8} (SiO ₂) _{94,2} }	5,1 x 5,5 5,1 x 5,5	25 – ∞

Tabla 7.61: Propiedades físicas y químicas de distintos tipos de zeolitas [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Las zeolitas sintéticas que contienen metal (de sodio) alcalino son normalmente polvos cristalinos incoloros. Los colores aparecen cuando las zeolitas contienen metales de transición mediante el intercambio de iones o impurezas. La partícula primaria de las zeolitas sintetizadas tiene un tamaño medio de 0,1 a 15 µm. El monocristal forma a menudo grandes agregados. Cuando se calientan las zeolitas hidratadas, éstas desprenden agua.

Muchas zeolitas también se pueden liberar completamente del agua adsorbida sin dañar la estructura de cristal. Esta activación se efectúa normalmente a 400 y 700 °C. Los volúmenes de poros libres están también disponibles para la adsorción de moléculas huésped. A pesar de su estructura abierta, las zeolitas cuentan con una buena estabilidad térmica.

7.10.1.3.2 *Propiedades químicas*

Los ácidos fuertes descomponen las zeolitas con bajo contenido en sílice como la zeolita A y la zeolita Y, disolviendo los átomos de aluminio fuera de la composición con la consecuente rotura de la estructura de cristal. Si aumenta la relación SiO₂/Al₂O₃, la zeolita se hace menos sensible, ya que las zeolitas con alto contenido en sílice son estructuralmente estables, incluso, con ácidos fuertes. Sin embargo, la capacidad de intercambio de iones disminuye si aumenta la relación SiO₂/Al₂O₃.

7.10.1.4 CIFRAS DE PRODUCCIÓN

La principal aplicación de las zeolitas era inicialmente la adsorción pero en la actualidad los reforzadores de detergentes representan la aplicación más impor-

tante desde el punto de vista cuantitativo. En Europa occidental, las zeolitas han sustituido a los fosfatos como reforzador de detergentes.

En la Tabla 7.62 se indica el volumen de producción para los miembros europeos del CEFIC en 2002, divididos por los distintos tipos de zeolitas.

Tipo de zeolita	Producción (toneladas al año)
Zeolita A	500.000
Zeolita Y	75.000
Zeolita X	No publicada
Especialidades	No publicada

Tabla 7.62: Volúmenes de producción de zeolitas en 2002 por los miembros europeos del CEFIC [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.1.5 APLICACIONES DEL PRODUCTO

Las zeolitas se pueden utilizar en una gran variedad de aplicaciones. Los usos se pueden agrupar en:

- intercambio de iones
- adsorción
- catálisis
- otras aplicaciones.

7.10.1.5.1 *Intercambio de iones*

Las mayores cantidades de producción de zeolitas sintéticas (zeolitas A) se utilizan como intercambio de iones en detergentes. La función de la zeolita A, como reforzador de detergentes, es intercambiar iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua de lavado con iones de Na^+ de la zeolita para evitar la precipitación de sales de calcio primarias. Además, la zeolita adsorbe iones metálicos y, por consiguiente, soporta el efecto blanqueante de la composición del detergente.

7.10.1.5.2 *Adsorción*

Las zeolitas son adsorbentes importantes y presentan una gran variedad de aplicaciones. Las zeolitas, además de contar con una capacidad máxima de adsorción, también muestran una gran selectividad, lo que es un factor esencial en el diseño de la zeolita y el proceso de producción. Por lo general, la tecnología de adsorción se divide en las denominadas aplicaciones estáticas y dinámicas.

Los ejemplos para las aplicaciones estáticas son:

- vidrio aislante
- ciclos refrigerantes
- sistemas de poliuretano no celular.

Los ejemplos para las aplicaciones dinámicas son:

- procesos dinámicos de adsorción de agua incluyendo el secado de gas natural, gas de craqueo, disolventes orgánicos y aire;
- purificación de aire y gases (zeolitas A y X);
- separación de sustancias.

7.10.1.5.3 *Catálisis*

Los catalizadores de zeolita se utilizan en distintos campos tecnológicos: refinado de petróleo (proceso FCC /hidrocracking), petroquímica y síntesis de compuestos intermedios orgánicos, protección medioambiental.

7.10.1.5.4 *Otras aplicaciones*

- portadores o reservas para sustancias reactivas
- agente anti-cracking
- agente antiapelmazano en alimentos
- aditivos para plásticos
- aditivos para cosméticos.

7.10.2 Procesos y técnicas aplicados

Los procesos de producción para zeolitas se pueden dividir en las siguientes operaciones:

- almacenamiento de materia prima
- síntesis
- lavado de sólido, filtración de líquido
- estabilización
- granulación
- secado y activación
- almacenamiento.

7.10.2.1 MATERIAS PRIMAS

Las materias primas para la producción de zeolitas sintéticas son soluciones de silicatos acuosos de metales alcalinos (p. ej. vidrio soluble) y aluminato (p. ej. aluminato de sodio) o solución de hidróxido de aluminio e hidróxido de sodio. También se puede realizar la síntesis con otras materias primas pero tienen una importancia secundaria.

7.10.2.1.1 *Vidrio soluble*

El vidrio soluble ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$, donde $n = 2$ a 4) es una solución acuosa de silicato de sodio. Para más información véase la Sección 7.8 y [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.2 *Aluminato de sodio*

El aluminato de sodio (AlNaO_2) está disponible en forma de sólido o como una solución acuosa. En algunos casos, el aluminato de sodio se produce *in situ* utilizando una solución de hidróxido de sodio e hidróxido de aluminio.

La solución de aluminato de sodio es corrosiva y provoca quemaduras. Para su manipulación se necesita un equipo de protección individual (EPI) para proteger los ojos, las manos y las vías respiratorias en el caso de que se generen aerosoles o vapores [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.3 *Solución de hidróxido de sodio*

La solución de hidróxido de sodio (NaOH) está disponible en forma de sólido o de solución acuosa. Es corrosiva y provoca graves quemaduras. Para su manipulación se necesita un equipo de protección individual (EPI), igual al descrito en la Sección 7.10.2.1.2 más arriba. Consultese también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis.

7.10.2.1.4 *Hidróxido de aluminio*

El hidróxido de aluminio $\{\text{Al(OH)}_3\}$ es una sustancia sólida. No se considera una sustancia peligrosa pero es necesario tomar ciertas medidas preventivas de carácter normal durante la manipulación de materiales con partículas finas.

7.10.2.1.5 *Almacenamiento de materias primas*

Las materias primas líquidas se almacenan normalmente en tanques de acero cerrados. Debido a la reacción de vidrio soluble con el aluminato de sodio o hidróxido de sodio y metales o compuestos de metal, se aplican normas técnicas (p. ej. las normas de la DECHEMA e.V. alemana).

7.10.2.2 PROCESO DE PRODUCCIÓN – ZEOLITAS SINTÉTICAS

La síntesis de un polvo de zeolita microcristalino monofásico no suele ser la fase final del proceso de producción. También son importantes otras propiedades. Para muchas aplicaciones, la zeolita recién sintetizada se debe modificar químicamente mediante procesos como el intercambio de iones, la desaluminización o el tratamiento con ácido. Por último, en muchas aplicaciones para la adsorción o la catálisis, se necesitan productos moldeados que normalmente contengan aglutinantes. La fabricación de zeolitas incluye más etapas que la síntesis en sí misma (la cual no es un proceso uniforme sino un proceso individual) dependiendo del tipo y la aplicación de las zeolitas. Se trata de una serie de etapas individuales bien definidas cuyo objetivo es proporcionar una variedad específica de procesos a medida.

7.10.2.2.1 *Producción de zeolita sintética A*

Se utilizan dos procesos para la producción comercial de zeolitas de detergente:

- el proceso de hidrogel de aluminosilicato;
- la cristalización de caolín calcinado (de importancia secundaria).

El proceso de hidrogel que utiliza aluminato de sodio y silicato de sodio (vidrio soluble) es el que tiene mayor importancia. En el proceso de producción de la zeolita, se mezclan el silicato de sodio y la solución de aluminato de sodio, lo que produce el aluminosilicato de sodio amorfo. Este material se cristaliza hidrotérmicamente para obtener zeolita A y se procesa posteriormente para obtener un lodo o un polvo seco [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

En la Figura 7.34 se observa un diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita A.

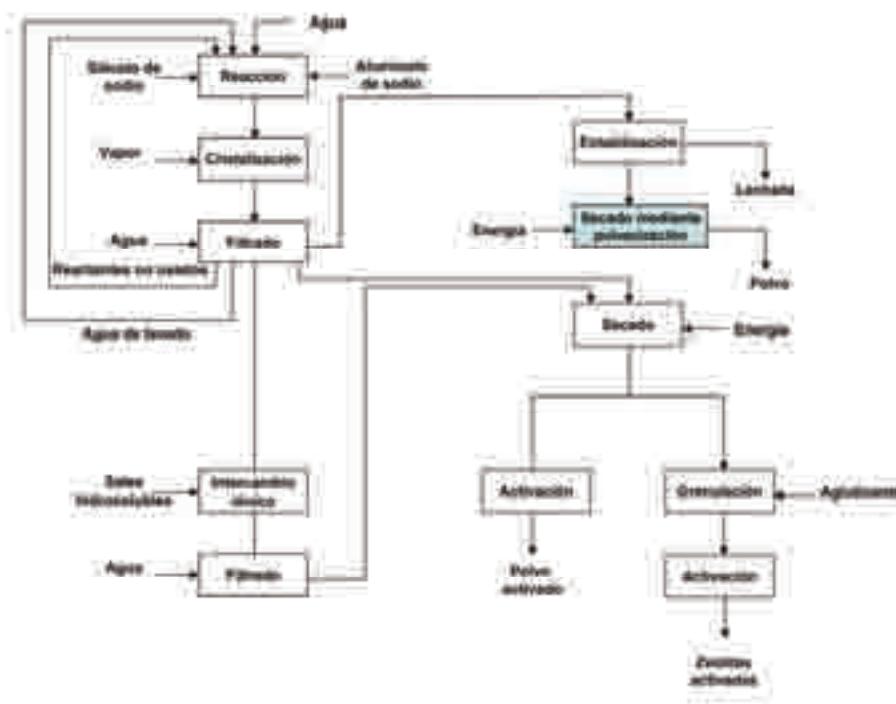


Figura 7.34: Diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita A [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Una vez que se ha procesado (bien mediante estabilización o secado por pulverización) la zeolita A se emplea como reforzador de detergentes. Las etapas adicionales del proceso (secado y activación o secado, granulación y activación) permiten la modificación de la estructura de los poros de la zeolita A, utilizando diferentes sales para intercambiar sodio con potasio, calcio, litio y otros. La zeolita se filtra, se lava y se seca. Dependiendo de su uso, la zeolita se moldea utilizando aglutinantes, p. ej. arcilla natural, vidrio soluble, etc. o se activa directamente en forma de polvo. Estos productos se utilizan habitualmente para la adsorción.

7.10.2.2.2 Producción de zeolita sintética Y

Las zeolitas Y disponibles comercialmente tienen una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,0 - 5,6. En principio, se pueden producir los materiales con un contenido más elevado de SiO_2 mediante síntesis directa. La zeolita Y se utiliza como base para los componentes de zeolita de los catalizadores para el cracking fluido y el hidrocracking.

Las materias primas son el silicato de sodio (vidrio soluble) y el aluminato de sodio, además de una simiente; todas ellas se mezclan. La cristalización se efectúa a temperaturas de 85 a 100 °C. El periodo necesario para una zeolita Y bien cristalizada puede ascender a 12 – 48 h. En algunos casos la agitación enérgica puede provocar la formación de fases extrañas. Además, si la duración del calentamiento es demasiado prolongada, puede causar la formación de zeolita P más estable [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

En la Figura 7.35 se muestra un diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita Y

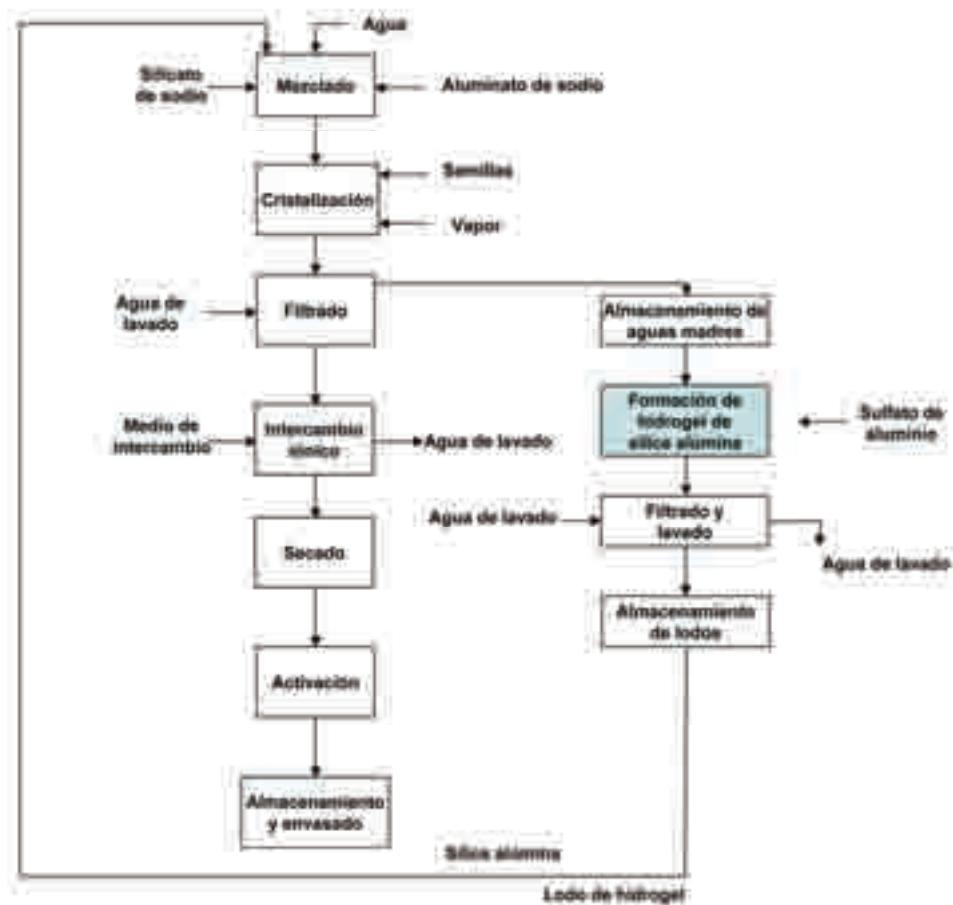


Figura 7.35: Diagrama de flujo del proceso de producción de la zeolita Y
 [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

El proceso de intercambio de iones debe aplicarse para eliminar o reducir el contenido de sodio de la zeolita, dado que un contenido excesivo de sodio puede perjudicar el rendimiento del catalizador basado en la zeolita Y.

7.10.2.2.3 Procesos de producción de otras formas de zeolita sintética

El proceso de producción de la zeolita P es bastante similar al de la zeolita Y, mientras que el proceso de producción de la zeolita X es comparable al de la zeolita A.

Otros procesos de producción tienen una importancia industrial secundaria. Uno de los ejemplos de dicho proceso es la síntesis de zeolita ZSM 5 que difiere, de la zeolita A o la zeolita Y, en que se efectúa fundamentalmente en recipientes de presión a 120 a 180 °C. La zeolita ZSM 5 se puede cristalizar con o sin compuestos tipo plantilla. La suspensión del cristal obtenida se trata tal y como se describe en el proceso de zeolita A o Y. Si se utilizan compuestos tipo plantilla orgánica, se debe calentar desde los poros del ZSM 5.

Además de la zeolita ZSM 5, se producen las siguientes zeolitas de tipo plantilla orgánica: ZSM 11, Offretit, ZK 5, Ω, Losod, β, ZSM 34, ZSM 39, FU-1 y Theta-1.

7.10.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.10.3.1 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y AGUA

En la producción de zeolitas sintéticas se utilizan las dos materias primas principales además del agua (para el lavado y el proceso opcional de intercambio de iones). Estas materias primas son el aluminato de sodio y el vidrio soluble, además de otras sales hidrosolubles y aglutinantes que tienen una importancia menor.

En la Tabla 63 se indica el consumo de materias primas y agua en la producción de zeolitas.

7.10.3.2 CONSUMO DE ENERGÍA

Donde más energía se demanda es en el secado de las zeolitas, seguido del calentamiento (directo) durante la cristalización y del proceso (opcional) de activación.

	Materias primas utilizadas	Consumo t/t de zeolitas
Zeolita A	Vidrio soluble	0,636 (* ¹)
	Hidróxido de aluminio	0,606 (* ¹)
	Agua	19,1
Zeolita P	Vidrio soluble	No hay información
	Aluminato de sodio	No hay información
	Agua	No hay información
Zeolita X	Vidrio soluble	No hay información
	Aluminato de sodio	No hay información
	Agua	No hay información
Zeolita Y	Aluminato de sodio	0,480(* ¹)
	Vidrio soluble	0,615(* ¹)
	Agua	<20

*1 – forma anhidra

Tabla 7.63: Demanda de materias primas para la producción de zeolitas sintéticas [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Dependiendo de la tecnología utilizada para el secado y la activación (secadores directos de gas natural, secadores indirectos que emplean aire caliente), la energía necesaria se suministra bien mediante procesos de cocción o por el intercambio de calor utilizando vapor a elevada temperatura.

En la Tabla 7.64 se indica el consumo de energía en la producción de zeolitas.

Consumo de energía	GJ/t de zeolitas
Detergente de zeolitas A	11,2 a 26,7 ⁽¹⁾
Especialidades	5,5 a 15,0 ⁽²⁾
1. el rango es válido para el lodo de zeolita y el polvo de zeolita	
2. dependiendo del tipo y modificación de la zeolita	

Tabla 7.64: Consumo de energía en la producción de zeolitas [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3 NIVELES DE EMISIÓN

7.10.3.3.1 *Emisión a la atmósfera*

Las emisiones de polvo se producen normalmente durante el proceso de secado y de activación, pero también durante la manipulación de los polvos, incluyendo los aglutinantes naturales. Los volúmenes de emisión y la cantidad de partículas emitidas al medio ambiente dependen de la tecnología de secado y de la activación utilizada. Los procesos directos de secado y de activación con cocción por gas natural provocan la emisión adicional de CO₂, CO, NOx y, en el caso de otros combustibles (p. ej. aceite y carbón), también de SO₂.

En la Tabla 7.65 se indican las emisiones de partículas de polvo durante la producción de zeolitas

Emisión de partículas	kg/t de zeolitas
Polvos de la zeolita A	~ 0,8
Especialidades	~ 1,5

Tabla 7.65: Emisión de partículas de polvo durante la producción de zeolitas
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.2 *Vertidos al agua*

Las zeolitas producidas tienen que lavarse para eliminar las sales solubles y los reactivos utilizados. Las aguas residuales derivadas de este proceso se reciclan normalmente o, tras pasar por las plantas de tratamiento de aguas residuales, se vierten a cursos de agua naturales (ríos, mar).

En la Tabla 7.66 se indican las cantidades de aguas residuales generadas durante la producción de zeolitas.

Generación aguas residuales	m ³ /t de zeolitas
Media	17,7
Mínimo	3,6
Máximo	28,2

Tabla 7.66: Generación de aguas residuales durante la producción de zeolitas
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.3 *Vertidos al agua por el proceso de intercambio de iones*

En la producción de adsorbentes de zeolita, las técnicas más importantes para incrementar o reducir los diámetros aparentes de poros son aquellas que impli-

can el intercambio de iones. Los diámetros de los poros de la zeolita A se modifican por el intercambio de iones de sodio con iones de calcio o potasio. La zeolita Y catalítica también necesita modificarse mediante el intercambio de iones. Por consiguiente, aparte de la emisión típica al agua durante el proceso de producción de la zeolita sintética A o Y, se debería tener también en cuenta el cambio de pH y la temperatura así como la emisión de sólidos y sales del proceso de intercambio de iones asociados.

En la mayoría de los casos, los licores madre se reciclan por razones económicas. El uso de compuestos tipo plantilla en la producción de zeolitas especializadas presenta problemas de mayor importancia. Los compuestos orgánicos son difíciles de destruir por la oxidación en el líquido madre. Por consiguiente, se ha considerado un programa de dos pasos. El primer paso consiste en minimizar la cantidad de compuestos en la síntesis y el segundo paso requiere el tratamiento especial de aguas residuales.

7.10.3.3.4 ***Residuos sólidos***

Dado que los procesos empleados para la producción de zeolita son eficientes, sólo se generan pequeñas cantidades de residuos sólidos. La generación de residuos peligrosos no se considera relevante para la producción de zeolitas y procesos relacionados. El reciclado de residuos del proceso se realiza en la medida de lo posible. El reciclado de materias primas, agua y energía es una parte integrada del proceso de producción de zeolita y se lleva a cabo para reducir el impacto medioambiental y los costes de producción.

7.10.3.4 OTROS ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES

Reciclado del producto

Los productos de zeolita se utilizan como ingrediente en muchos tipos de productos y preparados. La recuperación de las zeolitas para el reciclado directo no es, por consiguiente, una opción viable.

Contaminación accidental

Cuando se manipulan sustancias químicas, siempre existe el riesgo de contaminación accidental. Los productos de zeolita presentan un riesgo bajo y, en la mayoría de los casos, no se consideran peligrosos para el ser humano ni para el medio ambiente. En Alemania, las zeolitas no activadas se clasifican como un peligro para el agua – clase 1. Aunque no hay preocupación alguna por los productos acabados, existen riesgos asociados al tratamiento de las materias primas. No obstante, estos riesgos se conocen bastante bien y todas las empresas toman las medidas adecuadas para salvaguardar el tratamiento de estos materiales.

7.10.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

El proceso de producción de la zeolita se divide en operaciones unitarias discontinuas y continuas. El equipamiento típico disponible en el mercado se utiliza para las etapas de producción individual. En algunos casos, se ha modificado el equipamiento para incrementar la eficiencia del proceso y cumplir los requisitos máximos en cuanto a la calidad de producto.

La producción de zeolitas sintéticas se puede dividir en dos fases distintas que también se caracterizan por los diferentes impactos en el medio ambiente:

- proceso en fase húmeda – (aguas residuales generadas junto con los vertidos al agua);
- proceso en fase seca – (polvo y productos de combustión generados junto a las emisiones a la atmósfera).

7.10.4.1 PROCESO EN FASE HÚMEDA EN LA PRODUCCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS

Descripción

El proceso en fase húmeda consiste esencialmente en la desestabilización de una solución acuosa de silicato de sodio, mediante la adición de aluminato de sodio, para obtener zeolita sintética. Dependiendo de la relación de materias primas, pH, temperatura, tiempo y concentración de los reactivos, el producto resultante es zeolita A, P, X o Y.

Los principales impactos medioambientales del proceso en fase húmeda son el licor madre, el agua de lavado o el filtrado en la fase de síntesis y en la fase de intercambio de iones. Estos tienen los siguientes efectos medioambientales potenciales:

- compuestos de aluminio disueltos en flujos de agua;
- cambio de pH;
- sólidos en suspensión (incluyendo sílice coloidal);
- cambio de temperatura;
- sales del proceso de intercambio de iones.

El uso de agua y, por tanto, la cantidad generada de aguas residuales se determina, en gran medida, por las propiedades del producto necesarias – véanse la Figura 7.34 y Figura 7.35.

Antes del secado, el lodo de zeolita se concentra mediante filtrado. El lavado y la concentración de lodo se realizan normalmente en la misma unidad del proceso, habitualmente en filtro prensa, tambor/disco o filtro de cinta transportadora.

Toda el agua de lavado (que contiene compuestos de aluminio y sílice coloidal) se vierte a cursos de agua naturales o al mar.

En el caso del proceso de intercambio de iones, dependiendo del ión incorporado en la zeolita, puede ser necesaria una fase de pretratamiento especial de las aguas residuales para la eliminación de iones críticos.

Ventajas medioambientales logradas

Habitualmente se emplea un programa de dos pasos. El primer paso es minimizar la cantidad de compuestos en la síntesis de zeolitas (reciclado). En el segundo paso, dependiendo del ión incorporado a la zeolita, se puede optar por la alternativa de un pretratamiento especial de las aguas residuales para el proceso de intercambio de iones (la eliminación de compuestos orgánicos y de iones críticos).

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Las zeolitas producidas deben lavarse para eliminar las sales solubles y los reactivos utilizados. Las aguas residuales provenientes de este proceso se reciclan normalmente o, tras pasar por las plantas de tratamiento de aguas residuales, se vierten a cursos de agua natural (ríos, mar). Las cantidades de aguas residuales generadas en la producción de zeolitas se indican en la Tabla . Aparte de la típica emisión al agua durante el proceso de producción de zeolita sintética A o Y, se debería tener en cuenta el cambio de pH y temperatura así como la emisión de sólidos y sales del proceso de intercambio de iones asociado.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen diferentes tipos de zeolitas (incluyendo zeolita A y zeolita Y) y que efectúan procesos de intercambio de iones.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.4.2 PROCESO EN FASE SECA EN LA PRODUCCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS

El lodo de la torta de filtro del procedimiento en húmedo que contiene productos de zeolita se estabiliza como lodo y se vende o bien se utiliza como tal o se seca. En el caso de zeolitas especializadas, también se tritura o se granula, se activa y se embala en operaciones en fase seca por separado.

Los molinos y los granuladores para especialidades se utilizan para preparar formas moldeadas (perlas) de zeolitas, que se han de utilizar en distintas aplicaciones altamente específicas. Para los proceso de granulación, se utilizan aglutinantes como p. ej. arcillas naturales o vidrio soluble (véase la Figura).

Las emisiones de polvo se producen principalmente durante el proceso de secado y de activación, pero también durante la manipulación de los polvos, incluyendo aglutinantes naturales. Las entradas y salidas a los molinos y de los granuladores se tratan con sistemas de galería de ventilación equipados con filtros de mangas para la recuperación de producto y extracción de polvo. El embalaje de los polvos o perlas se realiza normalmente utilizando máquinas rellenadoras automáticas o bolsas de plástico o silos contenedores dependiendo de las necesidades de los clientes.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de emisiones de polvo a la atmósfera de las operaciones de secado y activación.

Efectos cruzados

Las operaciones directas de secado y activación con cocción de gas natural provocan emisiones de CO₂, CO, NOx y, en el caso de otros combustibles (p. ej. petróleo o carbón), también SO₂. No se aplican técnicas de reducción para las emisiones de productos de combustión.

Datos operativos

Los volúmenes de emisión y la cantidad de partículas emitidas al medio ambiente dependen de la tecnología de secado y de activación – véase la Tabla 7.65. Para más información sobre la demanda de energía en la producción de zeolitas – véase la Tabla 7.64.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen diferentes tipos de zeolitas, incluyendo zeolita A y zeolita Y.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de zeolitas

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Actualmente se producen dos grupos principales de zeolitas en la UE: zeolita sintética A y zeolita sintética Y, utilizando operaciones unitarias similares (reacción de silicato de sodio y aluminato de sodio para dar aluminosilicato de sodio, cristalización para obtener zeolita, filtración, intercambio de iones, secado y activación de zeolita, y procesamiento y recirculación del licor madre).

No obstante, desde el punto de vista del impacto de la producción de zeolitas sintéticas en el medio ambiente, se puede hacer una distinción entre un proceso en fase húmeda (vertidos al agua) y un proceso en fase seca (emisiones a la atmósfera). Para ambos procesos se extraen conclusiones sobre las MTD por separado.

Para el proceso en fase húmeda aplicado en la producción de zeolitas, una MTD debe:

1. Optimizar la cantidad de agua de lavado utilizada para la eliminación de sales solubles y reactivos dentro del rango de 4 – 28 m³ por tonelada de zeolitas producida – véanse las Secciones 7.10.3.3.2, 7.10.3.3.3 y 7.10.4.1. Esto se debe efectuar teniendo en consideración:

- por un lado, las propiedades de productos necesarias frente al nivel permitido de reciclado del licor madre desde la filtración a la fase de reacción;
 - por otro lado, el contenido de compuestos de aluminio y sólidos en suspensión (incluyendo sílice coloidal) en las aguas residuales vertidas al medio acuático (el primer paso del tratamiento de aguas residuales aplicado en la producción de zeolitas sintéticas).
2. Eliminar los compuestos orgánicos (difíciles de destruir en el licor madre por oxidación) y las sales (dependiendo de los iones incluidos en la zeolita) de los filtrados y las aguas residuales (originadas en el proceso de intercambio de iones) de instalaciones de zeolita que efectúan el proceso de intercambio de iones. Esto se debe realizar utilizando un sistema de pretratamiento especial de aguas residuales como segundo paso aplicado para el tratamiento de aguas residuales en la producción de zeolitas sintéticas (véanse las Secciones 7.10.3.3.3 y 7.10.4.1).

Para el proceso en fase seca aplicado en la producción de zeolitas, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera por debajo de 0,8 kg por tonelada de zeolitas (y por debajo de 1,5 kg por tonelada de zeolitas especiales) producida utilizando sistemas de ventilación específicos con filtros de mangas para la extracción de polvo y la recuperación del producto del secado y la activación de la zeolita, y la manipulación y embalaje del producto final – véanse las Secciones 7.10.3.3.1 y 7.10.4.2.
2. Mantener el consumo de energía en la producción de zeolitas sintéticas en el intervalo entre 11 – 27 GJ por tonelada de producto final (el nivel menor para el lodo de zeolita, y el nivel mayor para el polvo de zeolita seco) – véanse las Secciones 7.10.3.2 y 7.10.4.2.
3. Mantener el uso de energía en el intervalo entre 5,5 – 15 GJ por tonelada de producto final especializado, dependiendo del tipo y la modificación requerida de la zeolita para producir zeolitas especializadas (que implican operaciones en fase seca: trituración, granulación, activación y embalaje), – véanse las Secciones 7.10.3.2 y 7.10.4.2.

7.11 Cloruro de calcio

7.11.1 Información general

7.11.1.1 INTRODUCCIÓN

El cloruro de calcio es una sal inorgánica y, además, es uno de los pocos compuestos de calcio solubles. Se produce a escala industrial como producto básico y sus aplicaciones en las fases posteriores se ajustan a sus propiedades físicas y químicas.

Desde el punto de vista químico, proporciona una fuente valiosa de iones de calcio (Ca^{2+}) que normalmente se utilizan como fuente de calcio en “productos finales” o como medio de precipitación de varios cationes o “sales” covalentes a modo de proceso para la purificación o extracción de determinados compuestos. Entre los ejemplos se puede incluir la adición controlada de iones de calcio para el endurecimiento artificial del agua en la industria cervecera, la eliminación de carbonato o iones de sulfato no deseados de la solución y la precipitación de alginitos por la extracción de algas [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

El cloruro de calcio se produce en grandes cantidades como subproducto de distintos procesos químicos, p. ej. en el proceso Solvay de sosa amoniacal, la producción de sales de magnesio de la salmuera de cloruro de magnesio y de la neutralización de cloruro de hidrógeno.

Todos utilizan compuestos de calcio que se originan de forma natural como fuente de iones calcio, p. ej. caliza o tiza (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$), etc. En la mayoría de los casos, esto representa una valorización del flujo de residuos que, en caso contrario, se debe desechar al entorno natural.

No obstante, de la cantidad total de cloruro de calcio generada, tan solo una pequeña cantidad se convierte en cloruro de calcio puro. A modo de ejemplo [48, W. Buchner et al, 1989], la producción estadounidense de cloruro de calcio en 1985 fue de 725 kt (como el dihidratado) y la mayoría (>80%) procedía de fuentes naturales (salmueras, minerales). No se conocen salmueras de cloruro de calcio natural en la Europa de los 25.

7.11.1.2 APLICACIONES DEL CaCl_2

El cloruro de calcio muestra una serie de propiedades físico-químicas clave, lo que permite una gran variedad de aplicaciones utilizadas tanto en solución como en forma sólida.

La siguiente lista muestra las principales aplicaciones del cloruro de calcio, aunque en la bibliografía se pueden encontrar listas más exhaustivas al respecto [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989]:

- como aglutinante de polvo para consolidación de carreteras y en minas;
- como agente descongelante y anticongelante, p. ej. descongelación de carretera y salmueras de refrigeración para la refrigeración;
- como “salmueras fuertes” utilizadas en perforaciones petrolíferas y fluidos de rehabilitación;
- como agente de deshidratación o de secado, p. ej. secado de aire húmedo en viviendas;
- para estabilización del suelo;
- como fuente de ión calcio en las industrias química, de purificación de agua y de piensos para animales;
- otras aplicaciones en las industrias minera, química, alimentaria y metalúrgica.

La siguiente lista muestra la gama de aplicaciones en la Europa de los 25 para CaCl₂ suministradas por los productores comunitarios (información de 2005) [114, CEFIC, 2005]:

- aglutinantes de polvo: 35%
- agente de descongelación de carretera: 25%
- fines técnicos: 25%
- producción de crudo: 15%

7.11.1.3 MERCADO MUNDIAL DE CLORURO DE CALCIO Y POTENCIAL DE PRODUCCIÓN

La información con respecto a la posición mundial total de la oferta y la demanda de cloruro de calcio es imprecisa y, por consiguiente, potencialmente inexacta. La mejor estimación del mercado mundial global para el cloruro de calcio se acerca a los 2,5 millones de toneladas al año [114, CEFIC, 2005]. La Tabla 7.67 ofrece una estimación de la división de la producción entre regiones geográficas y fuentes del producto.

Capacidad de producción kt al año (CaCl ₂ al 100%)	UE-25	Resto de Europa	América del Norte	Latino América	Asia	Otras regiones	Total
Sosa amoniacial del proceso Solvay	145	400					
Óxido de magnesio	50						
Reacción con HCl	135						
Salmueras naturales	nulo						
Total	330	400	1300	40	500	?	2570

Tabla 7.67: Mercado mundial de cloruro de calcio – dividido por zonas geográficas y proceso de producción [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

En la Tabla 7.68 se indica el mercado europeo de cloruro de calcio según las distintas calidades producidas:

Capacidad de producción kt al año (expresado en CaCl ₂ al 100%)	UE-25
Licores	154
Sólidos hidratados	153
Sólidos anhidros	22
Total	329
Nota: los productos se diferencian por distintos factores de calidad tales como la concentración de la solución, la pureza, etc. de acuerdo con sus usos finales.	

Tabla 7.68: Mercado europeo de cloruro de calcio según las calidades producidas [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

7.11.1.4 CALIDADES DE PRODUCTO DE CaCl₂

El cloruro de calcio como producto comercializado se fabrica en distintas formas, dependiendo del proceso individual de producción y de los requisitos del usuario final. En primer lugar, el producto se vende como solución acuosa con el 30 a 41% de CaCl₂, o como sólido hidratado o anhidro. El proceso de producción puede requerir que la solución se concentre al 41% de CaCl₂ pero, dado que a esta concentración la solución puede comenzar a cristalizar a temperatura ambiente, se puede diluir para evitar este riesgo.

En la Tabla 7.69 se enumeran las principales calidades de productos de CaCl₂:

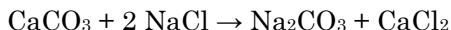
Nombre	Número CAS	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Contenido de CaCl ₂ de productos comunes en el mercado (porcentaje en peso)
Cloruro de calcio (anhidro)	10043-52-4	CaCl ₂	111	>97
Cloruro de calcio monohidratado	22691-02-7	CaCl ₂ ·H ₂ O	129	~ 85
Cloruro de calcio dihidratado	10035-04-8	CaCl ₂ ·2H ₂ O	147	73 – 81
Cloruro de calcio tetrahidratado	25094-02-4	CaCl ₂ ·4H ₂ O	183	58 – 62
Cloruro de calcio hexahidratado	7774-34-7	CaCl ₂ ·6H ₂ O	219	~ 50
Soluciones de cloruro de calcio	(10043-52-4)	Soluciones acuosas	111	30 – 41

**Tabla 7.69: Calidades de productos de cloruro de calcio
[95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]**

7.11.2 Procesos de producción aplicados

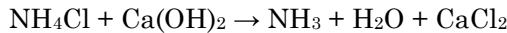
7.11.2.1 COPRODUCTO DE PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE SODIO

El proceso Solvay de sosa amoniacal se contempla en la ecuación global:



En el Capítulo 2 del presente documento se describe minuciosamente la química del proceso de este procedimiento.

La caliza de elevada pureza se descompone para producir óxido de calcio y dióxido de carbono. El CO₂ se utiliza en la salmuera de carbonato de amonio para precipitar el bicarbonato de sodio. El bicarbonato se filtra y se descompone mediante calentamiento para producir carbonato de sodio y el CO₂ liberado se devuelve a la fase de carbonación. Sin embargo, el filtrado es fundamentalmente una solución de cloruro de amonio y se envía a la recuperación de amoniaco. El óxido de calcio de los hornos de cal se hidrata normalmente en un lodo de “lechada de cal” (hidróxido de calcio), y éste reacciona con el filtrado rico en cloruro de amonio para liberar amoniaco que es vapor destilado. Esto deja tras de sí una solución de cloruro de calcio que contiene material inerte en suspensión derivado de las impurezas en la caliza, salmuera y ceniza de coque y algunos productos de reacción insolubles obtenidos durante la fase de destilación [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. La reacción de destilación general es:



El flujo líquido de los destiladores, tras la eliminación de la materia sólida, es un material de base para la producción de cloruro de calcio, en donde se utilizan una serie de fases de purificación y concentración.

7.11.2.1.1 *Producción de líquido de CaCl₂ derivado de la producción de carbonato de sodio*

Los procedimientos normales consisten en maximizar la fuerza inicial de la solución de cloruro de calcio evitando, en la medida de lo posible, cualquier dilución en las primeras fases. Para maximizar la evaporación de la eficiencia energética, la tecnología también puede incluir el uso de calor recuperado de calidad inferior procedente de otros procesos y el uso de la evaporación multiefecto a una presión reducida. Es normal que en una primera fase se evapore la solución del 10 – 12% de CaCl₂ hasta aproximadamente el 41%. Esto convierte a cualquier cloruro de sodio residual en virtualmente insoluble, y también permite la precipitación de otras sales de calcio insolubles como sulfatos, carbonatos y carbonatos básicos. Estas sales se eliminan mediante filtración o centrifugación y se devuelven a la planta principal de tratamiento de efluentes de la unidad de producción de carbonato de sodio para su correcta eliminación. Por lo general, los clientes demandan licor de CaCl₂ al 35% para evitar problemas de cristalización, por tanto es habitual diluir el licor al 41% de nuevo al 35% para las sales del líquido [114, CEFIC, 2005].

7.11.2.1.2 *Producto de CaCl₂ sólido derivado de la coproducción de carbonato de sodio*

De forma alternativa, el licor al 41% se puede evaporar posteriormente para producir una serie de productos sólidos como CaCl₂ al 77% y al 100% (véase la Tabla 7.68 y la Tabla 7.69).

La evaporación final de la solución, hasta la concentración de CaCl₂ al 70 – 72% en peso, tiene lugar en la segunda fase en el evaporador calentado con vapor o gas de combustión. La solución concentrada se envía a la máquina de escamación donde se obtienen las escamas de CaCl₂. Estas pasan a continuación a un secador con tambor rotatorio en donde las escamas del cloruro de calcio se secan mediante los gases de combustión generados al quemar gas natural. El producto se enfriá después en un enfriador con tambor rotatorio, se ensaca, se paletiza y se envía para su almacenamiento [79, BIPROKWAS, 1985-1995].

El producto final de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en forma de escamas con un tamaño de partícula de 3 – 4 mm tiene una densidad de masa de 0,8 – 0,9 t/m³. Su composición química (porcentaje en peso) es la siguiente:

• CaCl ₂	76 – 78
• Na residual	0,8 – 1,2
• insolubles en agua	0,1 – 0,2.

En la Figura 7.36 más abajo se muestra un diagrama simplificado del flujo del proceso de la producción de varias calidades de CaCl₂ (CaCl₂ en solución, en escamas o fundido) del carbonato de sodio derivado del cloruro de calcio. Consulte también el Capítulo 1, Figura 7.15.

La ubicación de la instalación del cloruro de calcio está condicionada a la disponibilidad de las materias primas y a las interconexiones tecnológicas por lo que puede emplazarse dentro de la instalación de carbonato de sodio.

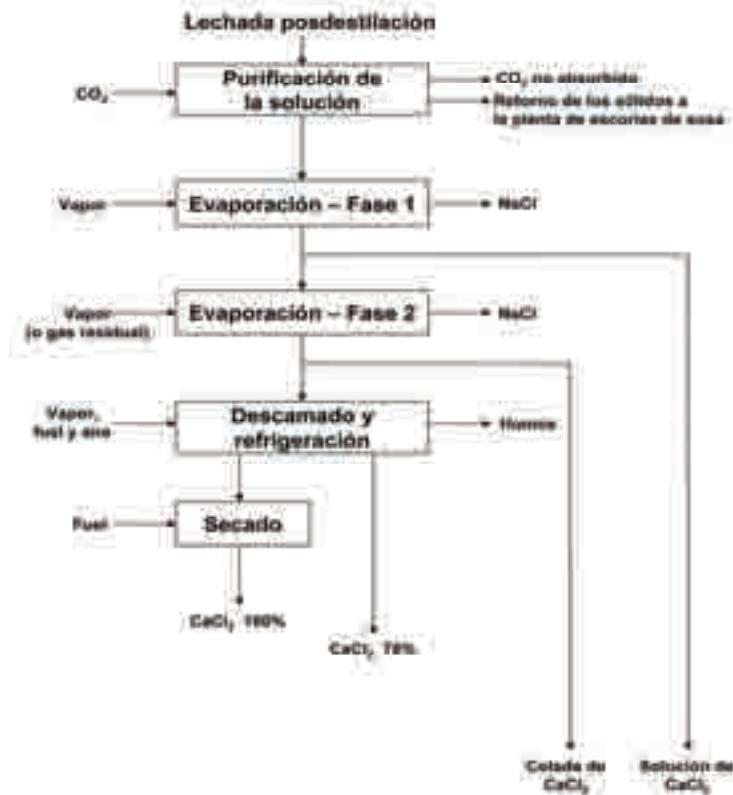


Figura 7.33: Diagrama de flujo del proceso de la producción de varias calidades de CaCl₂ [79, BIPROKWAS, 1985-1995], [114, CEFIC, 2005]

7.11.2.1.3 ***Limitación del mercado de CaCl₂ coproducido con la producción de carbonato de sodio***

El proceso del carbonato de sodio produce aproximadamente 1 tonelada de CaCl₂ por cada tonelada de carbonato de sodio producida. Las emisiones de CO₂ por este proceso son limitadas dado que el dióxido de carbono producido, al quemar la cal, es gas del proceso para la producción de carbonato de sodio (consúltese el Capítulo 2). Teniendo en cuenta que en la Europa de los 25 la producción de carbonato de sodio por el proceso de sosa amoniacial es de 7,7 millones de toneladas al año, en teoría se podría disponer de una cantidad similar de cloruro de calcio mediante este proceso [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. No obstante, la demanda de todas las calidades de cloruro de calcio dentro de la Europa de los 25 es de sólo 330 kt al año, de los cuales únicamente la mitad se realiza mediante el proceso de carbonato de sodio.

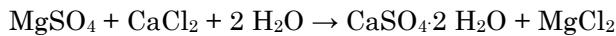
Únicamente existen cuatro instalaciones que producen cloruro de calcio comercializable en Europa junto con la producción de carbonato de sodio, dos de ellas únicamente producen calidades de licor.

7.11.2.2 COPRODUCTO DE LA PRODUCCIÓN DE SALES DE MAGNESIO

El cloruro de calcio es un coproducto de la producción de magnesia (MgO) a partir de materias primas como cloruro de magnesio y dolomía. La dolomía es óxido de magnesio y calcio (MgO.CaO) derivado de la combustión de la caliza de dolomita MgCO₃.CaCO₃ – véase la Sección 7.7 más arriba.

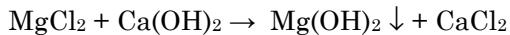
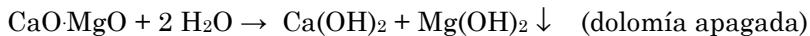
Las sales de magnesio surgen de forma natural dentro de los depósitos de halita en los lagos de sal de Zechstein, Europa. Su aparición depende de las condiciones locales en las que se depositó la halita. Estos cloruros de magnesio se evaporaban habitualmente a posteriori en el proceso de evaporación y, por consiguiente, suelen aparecer en la parte superior o en los extremos de otros depósitos de halita (cloruros de sodio y de potasio). No obstante, la solubilidad del cloruro de magnesio es muy superior a la del cloruro de sodio y, en condiciones de saturación, se disuelve muy poco cloruro de sodio en la salmuera saturada de cloruro de magnesio [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Tras la extracción por disolución del depósito de halita para producir una salmuera de cloruro de magnesio, el primer paso es eliminar cualquier ión sulfato añadiendo cloruro de calcio:



Esto es fundamentalmente la purificación de la salmuera.

La otra materia prima para este proceso de producción de magnesia es la dolomita calcinada ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$), la denominada “dolomía”. La dolomía introduce una segunda fuente de óxido de magnesio y aumenta de forma significativa el rendimiento de la producción de óxido de magnesio. La dolomía se apaga con agua, lo que le proporciona una precipitación inicial de hidróxido de magnesio y, a continuación, el componente de hidróxido de calcio reacciona con la salmuera purificada de cloruro de magnesio para producir más hidróxido de magnesio y cloruro de calcio [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004]:



Para completar el proceso, el hidróxido de magnesio se lava y se calcina para repeler el agua y producir óxido de magnesio.

El subproducto de cloruro de calcio (salmuera con una concentración de 14 – 16% en peso) se transporta hasta el mar a través de un conducto específico para tal fin. El resto se usa bien para la purificación de salmuera mencionada anteriormente o bien se concentra para usos comerciales.

Dado que el 14 – 16% de la salmuera de cloruro de calcio es un subproducto del proceso de producción del óxido de magnesio (consúltese el BREF sobre Industrias de fabricación de cemento y cal (CL)), el CO_2 y las demás contribuciones medioambientales que únicamente se han de atribuir a la producción de cloruro de calcio, son los factores de la concentración y la formación de bolitas de la solución de cloruro de calcio (consumo de energía, emisiones, etc.).

7.11.2.2.1 *Producción de licor de cloruro de calcio*

El primer paso en la producción de cloruro de calcio es la eliminación (adicional) de iones sulfato añadiendo cloruro de bario. Dentro de esta fase del proceso el sulfato de bario se precipita y se separa del cloruro de calcio. No es necesaria la purificación adicional de la salmuera de cloruro de calcio debido a la elevada pureza de las materias primas.

La “salmuera” de cloruro de calcio desulfatado (14 – 16% en peso) se concentra aún más gracias a un compresor de vapor mecánico (calderín). La salmuera de esta fase se procesa utilizando técnicas de evaporación de vacío multietapa. La salmuera de cloruro de calcio por el procedimiento de evaporación se vende fundamentalmente como solución acuosa de 30 – 40% en peso.

7.11.2.2.2 Producción de cloruro de calcio sólido

El cloruro de calcio de la última fase del procedimiento de evaporación se alimenta a la torre de perlado (aglomeración del lecho fluidizado). Dentro de este proceso, el cloruro de calcio se seca mediante pulverización y se granula en material sólido anhidro (bolitas).

Las siguientes ventajas específicas de las bolitas de cloruro de calcio (CaCl_2 anhidro) frente al cloruro de calcio en escamas (76 – 82% en peso) son:

- un mayor contenido de CaCl_2 (menos costes de transporte/energía y necesidad de menor capacidad de almacenamiento);
- características superiores en cuanto a la fluidez: menos problemas con el almacenamiento en depósitos (silos) y menos problemas de polvo en la manipulación;
- mayor capacidad de absorción de la humedad por kg de sólido seco;
- mayor índice de solubilidad debido a las características porosas de las bolitas producidas;
- mayor producción de calor de solución, necesario para algunas aplicaciones especiales.

7.11.2.3 PRODUCCIÓN DE CALIZA ÁCIDA

En la Figura 7.37 a continuación se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de CaCl_2 mediante neutralización de la cal ácida.

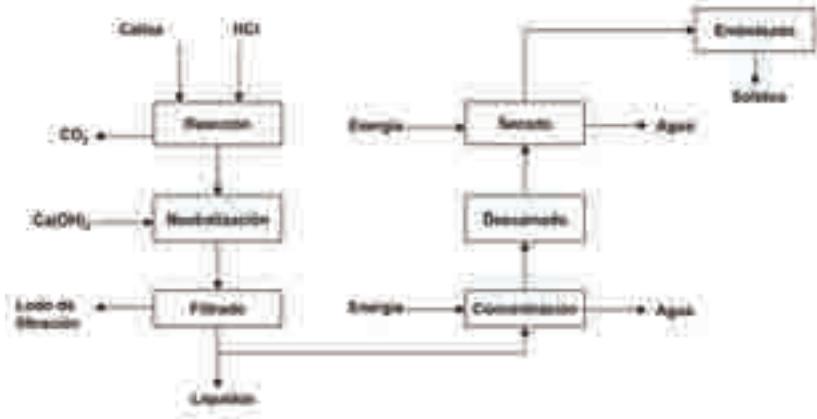


Figura 7.37: Diagrama de flujo del proceso de producción de CaCl_2 mediante el proceso de neutralización de la cal ácida [114, CEFIC, 2005]

Es muy probable que (en términos de producción mundial) el aspecto más importante de este proceso, en lo que atañe al cloruro de calcio, sea la reacción de HCl con caliza. Esto se puede producir como un proceso directo deliberado o, indirectamente, cuando se utiliza la caliza en la tecnología de reducción de vapores ácidos de HCl. En ambos casos, el proceso tiene lugar básicamente de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



La calidad y la fuerza de la solución producida dependerán de la pureza de las materias primas y la concentración del ácido utilizado.

Por consiguiente, es muy importante utilizar caliza de calidad elevada y con cantidades bajas de contaminantes como hierro, metales pesados y magnesio.

Normalmente el contenido de CaCO₃ de la caliza debería alcanzar un mínimo de 98% pero, dado que es un producto natural, su composición es variable dependiendo de la calidad concreta de la cantera, es decir, las condiciones geológicas durante la formación del depósito de caliza.

El ácido debería tener una concentración del 30 – 40% y contener cantidades bajas de contaminantes, por ejemplo, con un 33% de ácido clorhídrico se puede producir una solución de cloruro de calcio con una concentración aproximada del 36%. Suele realizarse una purificación adicional añadiendo lechada de cal (lodo de Ca(OH)₂). El incremento del pH causará la precipitación de magnesio y también de hierro y de otros metales como sus hidróxidos. Los componentes sólidos se eliminan mediante filtración.

El dióxido de carbono, liberado por el proceso (cerca de 0,4 tonelada por cada tonelada de cloruro de calcio producida de acuerdo con la ecuación química), se puede limpiar para eliminar el HCl y los aerosoles mediante lavado con agua y emitirse a la atmósfera o bien se puede comprimir y posteriormente condensar a su estado líquido para utilizarse en varias aplicaciones. Esto mejora aun más la economía y la utilización de las materias primas en el proceso.

El licor producido mediante este proceso se puede utilizar en la producción de escamas o pepitas tal y como se describe en las Secciones 7.11.2.1.2 y 7.11.2.2.2 respectivamente.

7.11.2.4 PRODUCCIÓN DE CACL₂ DE SALMUESTRAS NATURALES

El cloruro de calcio se origina “de forma natural” en unas pocas ubicaciones en el mundo, normalmente junto con otros cloruros incluyendo sodio, potasio y magnesio en forma de depósitos de halita en cuencas de evaporación geológica. Los

depósitos de halita también pueden contener yoduros y bromuros que se emplean comercialmente. Mediante el control minucioso de los procesos de extracción por disolución, se puede lograr la extracción diferencial de determinados cloruros aunque el calcio y el cloruro de magnesio no se pueden separar en esta fase. En EE.UU. se produce cloruro de magnesio/ calcio, mezclado en forma de soluciones de cloruro mezclado al 32 - 45%, mediante la evaporación inicial de la solución extraída, que normalmente contiene cerca de 25% del total de cloruro. Se desconoce que existan depósitos naturales de cloruro de calcio dentro de la Europa de los 25.

7.11.3 Impactos medioambientales y tecnologías de reducción

7.11.3.1 PRODUCCIÓN MEDIANTE PROCESOS DE CARBONATO DE SODIO U ÓXIDO DE MAGNESIO

Los procesos para obtener cloruro de calcio mediante la vía del carbonato de sodio o del óxido de magnesio se deben básicamente a la producción “involuntaria”. De hecho, la utilización en las etapas posteriores implica la tecnología de reducción asociada a los procesos primarios de producción. La producción de CaCl₂ comercializable reduce las eliminaciones directas de estos procesos y optimiza el uso de las materias primas. Las impurezas eliminadas de las soluciones producidas mediante el proceso del carbonato de sodio se manipulan normalmente con otros flujos de efluentes procedentes del proceso del carbonato de sodio. El único impacto potencial es el asociado a la gran cantidad de energía requerida para evaporar el licor de cloruro de calcio inicial bastante diluido y a los mecanismos con los que se manipula el agua evaporada. Parte se puede perder por la emisión directa de vapor de agua evaporada a la atmósfera al tiempo que otra parte se eliminará en forma de un condensado que se puede utilizar como agua caliente del proceso o se puede llevar directamente a drenar si no hay usuarios finales adecuados [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004].

Para las calidades sólidas, las tecnologías de secado incluyen secadores de lecho fluidizado o flash, evaporadores de película en caída, torres de perlado, etc. En estos casos, el impacto medioambiental potencial más crítico es la emisión de polvo, que se controla mediante las tecnologías habituales, ciclones, lavadores o predominantemente con filtros de mangas secos (véase también la Sección 7.11.2.1.2 más arriba).

7.11.3.2 PRODUCCIÓN MEDIANTE EL PROCESO DE CALIZA ÁCIDA

La producción de cloruro de calcio mediante el proceso de caliza ácida es un proceso directo para obtener cloruro de calcio. También se puede considerar como

un método para controlar el excedente de ácido clorhídrico que se genera de otros procesos (véase la Sección 7.11.2.3) con lo que se reducen las eliminaciones directas de estos procesos. La ubicación geográfica de la instalación es importante y normalmente se sitúa en el emplazamiento de la planta productora de ácido clorhídrico o cerca de dicho emplazamiento. Los residuos sólidos formados por la disolución de la caliza y la filtración del cloruro de calcio líquido, constan fundamentalmente de sales de calcio y magnesio ligeramente solubles y de la parte insoluble al ácido de la caliza. El impacto medioambiental de estos residuos se considera mínimo y se pueden eliminar en un emplazamiento adecuado. Dado que durante la digestión de la caliza se produce una solución de cloruro de calcio relativamente concentrada (30 – 40%), en esta fase no se necesita energía extra.

7.11.3.3 CONSUMO ACTUAL Y NIVELES DE EMISIÓN

En la Tabla 7.70 a la Tabla 7.73 más abajo se indica el consumo actual y los niveles de emisión relacionados con los procesos de producción que causan la producción de productos de licores de CaCl_2 y de CaCl_2 sólidos.

Los valores energéticos (GJ) se entienden como energía primaria, todos los valores de consumo se aplican a una tonelada de CaCl_2 al 100% para las cuatro tablas que aparecen a continuación.

En la Tabla 7.70 se indican las entradas de materias primas y energía para la producción de licores de CaCl_2

Datos/procedimiento	Carbonato de sodio	MgO	Caliza HCl
Materias primas			
Materia sin tratar de CaCl_2 (% de CaCl_2)	10 – 12	14 – 16	Nulo
Materia líquida (m^3/t de CaCl_2)	9 – 11,5	6,3 – 7,1	Nulo
HCl (100%) en kg/t	0 – 60 †		670 – 735
Gas del horno de cal CO_2 (40%) en kg/t	0 – 21 †		Nulo
Caliza en kg/t	Nulo		1.000 – 1170
Ca(OH)_2 (100%) en kg/t	Nulo		14 – 150
Consumo de energía			
Energía térmica en GJ/t	7 – 9	2 – 3	Nulo
Energía eléctrica en GJ/t	0,8 – 0,5	0,4 – 0,5	0,3
Agua de refrigeración en m^3/t	40	No disponible	Nulo

† El uso de CO_2 o HCl depende de la técnica utilizada para neutralizar la alcalinidad residual

Tabla 7.70: Entradas de materias primas y energía para la producción de licor de cloruro de calcio [114, CEFIC, 2005]

En la Tabla 7.71 se indican los consumos energéticos para la producción de CaCl₂ sólido del líquido concentrado.

Entrada de energía /operación de acabado	76 – 82% escamas	100% pepitas*
Energía térmica (GJ)	5 – 5,4	7 – 9
Energía eléctrica (GJ)	0,20 – 0,25	0,6 – 0,8
Agua de refrigeración (m ³)	13 – 64	N. d.

* Cifras para la evaporación total desde 14 – 16% del contenido de CaCl₂ expresado en CaCl₂ al 100%

Tabla 7.71: Consumo energético para la producción de cloruro de calcio sólido del líquido concentrado [114, CEFIC, 2005]

En la Tabla 7.72 se ilustran los impactos medioambientales de la producción de licor de CaCl₂.

Impacto medioambiental /procedimiento	Carbonato de sodio	MgO	Caliza de HCl
Residuos de sólidos – sales de calcio inertes o precipitadas (kg/t)	10	4 – 6	140 – 280
CO ₂ de la carbonación (kg/t)	2 – 3	Nulo	Nulo
CO ₂ de la reacción química (kg/t)	Nulo	Nulo	250 – 400*
Agua de refrigeración caliente (m ³ /t)	30	N. d.	N. d.
HCl de la reacción química (kg/t)			<0,1

* La emisión de CO₂ depende ampliamente de la capacidad para utilizar gas.

Tabla 7.72: Impactos medioambientales de la producción de licor de cloruro de calcio [114, CEFIC, 2005]

En la Tabla 7.73 se ilustran los impactos medioambientales de la producción de cloruro CaCl₂ sólido.

Impacto medioambiental /procedimiento	Carbonato de sodio	MgO	Caliza de HCl
CO ₂ de la combustión (kg/t)	40	400 – 500	482 – 723
NOx del combustible (mg/Nm ³)	N. d.	70	N. d.
Vapores y aire de refrigeración (Nm ³)	1100	N. d.	N. d.
Agua caliente de refrigeración (m ³ /t)	64	N. d.	10 - 30
Polvo* (mg/Nm ³)	N. d.	<50	N. d.
Polvo** (kg/t)	N. d.	N. d.	0,15 – 0,40

* Cifras para la evaporación total desde 14 – 16% de solución de CaCl₂ al 100% de CaCl₂

**La naturaleza delicuescente de las partículas de polvo obliga a que se forme una solución en un periodo de tiempo muy breve. Con este tipo de material los lavadores demuestran ser especialmente eficientes (cerca del 100%).

Tabla 7.73: Impactos medioambientales de la producción de cloruro de calcio sólido [114, CEFIC, 2005]

7.11.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

Todos los procesos utilizados para producir calidades de cloruro de calcio líquidas y sólidas son básicamente una oportunidad para producir un material que, en caso contrario, se eliminaría principalmente al medio acuático. Puede adoptar la forma de una solución de cloruro de calcio débil como la producida por el método de sosa amoniacial para la producción de carbonato de sodio o en coproducción con la producción de óxido de magnesio. De forma alternativa, las soluciones de cloruro de calcio de concentraciones comercializables se pueden producir mediante la acción directa del cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico en la caliza. Evidentemente lo que determina la cantidad producida es el tamaño del mercado disponible, un mercado que está muy por debajo de la capacidad potencial basada en la disponibilidad de la materia prima.

7.11.4.1 PROCESOS DE PRODUCCIÓN PARA EL CACL₂ BASADA EN EL EFLUENTE DE LA PLANTA DE CARBONATO DE SODIO

Descripción

La producción de cloruro de calcio líquido y sólido como coproductos del proceso de sosa amoniacial se describe en la Sección 7.11.2.1. Por consiguiente, las descripciones posteriores se centran en las emisiones de este proceso:

Emisiones gaseosas

Aunque una parte del agua de las primeras fases de evaporación se puede emitir a la atmósfera, la mayoría del vapor derivado se condensa a través de las distintas fases de la evaporación multiefecto. Se pueden emitir pequeñas cantidades de gases inertes de los eyectores de evaporador en la fase final que proporcionan el vacío aplicado al evaporador final. Se requieren cantidades de energía importantes para producir un producto sólido de la solución debido a la evaporación de agua.

Los sistemas de evaporación multiefecto y de recuperación de calor se diseñan para minimizar la cantidad total de energía utilizada y la consiguiente emisión de gases de combustión asociada.

Los gases residuales de la caldera de vapor (CO₂ y NO_x) se emiten directamente a la atmósfera, aunque, por lo general, no se consideran parte del proceso.

Las instalaciones de escamas no son propensas a emitir polvo debido a la naturaleza higroscópica del producto y a la eficiencia 100% virtual de los lavadores de agua en ventiladores atmosféricos.

Emisiones acuosas

Las aguas residuales de la producción de cloruro de calcio están compuestas fundamentalmente por cloruro de calcio diluido (agua de lavado de las instalaciones) y condensados. El condensado se reutiliza normalmente dentro del proceso. La producción de cloruro de calcio proporciona una reducción directa y significativa de las emisiones acuosas de CaCl_2 en el medio acuoso.

Residuos

Los sólidos separados de la solución de cloruro de calcio se procesan normalmente mediante el sistema de tratamiento de efluentes aunque, en ciertas circunstancias, se pueden verter pequeñas cantidades de cloruro de sodio al entorno acuoso.

Ventajas medioambientales logradas

La coproducción de CaCl_2 con carbonato de sodio permite reducir la cantidad de lodo de la destilación vertido de la producción de carbonato de sodio y, por consiguiente, mitiga el impacto de la producción combinada en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Se requieren importantes cantidades de energía para producir el producto de CaCl_2 en estado sólido y esto provoca las emisiones de productos de combustión. Una parte de la energía necesaria para la concentración de la solución de CaCl_2 se puede integrar dentro del equilibrio de energía general necesario para la producción de carbonato de sodio, en concreto, cuando se combina una instalación de carbonato de sodio con una unidad de cogeneración.

Datos operativos

Véase la Tabla 7.70, Tabla 7.71, Tabla 7.72 y Tabla 7.73 más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen CaCl_2 sólido, que están integradas en la producción de carbonato de sodio mediante el proceso Solvay – consultese la Figura 1.15.

Economía

La producción de CaCl_2 mediante este proceso requiere grandes cantidades de energía y se ve afectada por cualquier incremento en los precios de la energía. Además, el mercado de CaCl_2 es limitado. Por ese motivo, el número de unidades

de recuperación de CaCl₂ que operan en instalaciones de carbonato de sodio ha disminuido gradualmente.

Impulsores de la implementación

La disponibilidad de una gran cantidad de materias primas muy baratas y la posibilidad de reducir la cantidad de CaCl₂ vertida por la instalación de carbonato de sodio.

No obstante, el elevado consumo de energía y el mercado limitado restringen la posibilidad de implementación.

Ejemplo de plantas

Las instalaciones de cloruro de calcio integradas en las instalaciones de carbonato de sodio – una en Polonia (Matwy), una en Italia (Rosignano), una en el Reino Unido (Winnington) y una en los Países Bajos (Delfzijl).

Documentación de referencia

[79, BIPROKWAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [114, CEFIC, 2005].

7.11.4.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN PARA CaCl₂ BASADA EN EL PROCESO MGO

Descripción

En la Sección 7.11.2.2 más arriba se describe la producción de cloruros de calcio líquido y sólido como coproductos del proceso del óxido de magnesio. Por consiguiente, las descripciones posteriores se centran en las emisiones de este proceso:

Emisiones gaseosas

Se requieren cantidades sustanciales de energía para producir un producto sólido de la solución debido a la evaporación de agua.

Los impactos medioambientales más críticos se deben a la producción de bolitas de cloruro de calcio y a las emisiones de polvo. Los gases residuales de la torre de perlado (que contienen polvo) se lavan con salmuera de cloruro de calcio (que se recicla) para reducir la cantidad de polvo de CaCl₂.

Los gases residuales de la caldera de vapor (CO₂ y NO_x) se emiten directamente a la atmósfera.

Emisiones acuosas

Las aguas residuales de la producción de CaCl₂ están compuestas fundamentalmente por cloruro de calcio diluido (agua de lavado de las instalaciones) y con-

densados. El condensado se reutiliza normalmente dentro del proceso de producción de magnesio. En combinación con el proceso de magnesia, la producción de cloruro de calcio proporciona una reducción directa y significativa en las emisiones acuosas de CaCl_2 al mar. El impacto medioambiental de la emisión de cloruro de calcio al mar se considera mínimo.

Residuos

Tal y como se ha descrito más arriba, el material sólido consiste fundamentalmente en sulfato de bario, que se vende parcialmente como fluido de perforación (perforación para petróleo y gas). El contenido de metales pesados en el material sólido es insignificante. El sulfato de bario no vendido se desecha como residuo industrial (rellenado de suelo). El impacto medioambiental de estos residuos sólidos se considera mínimo.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de los vertidos acuosos de cloruro de calcio al mar y emisiones reducidas de polvo mediante el proceso de producción del cloruro de calcio.

Efectos cruzados

La producción evita parte de la eliminación de la solución de cloruro de calcio al mar.

Datos operativos

Véanse la Tabla 7.70, Tabla 7.71, Tabla 7.72 y Tabla 7.73 más arriba.

Aplicabilidad

Las técnicas son aplicables a las instalaciones que producen cloruro de calcio, que están integradas en la producción de óxido de magnesio, a partir de materias primas de dolomía y salmuera de cloruro de magnesio – consultese la Sección 7.7 más arriba.

Economía

No hay datos disponibles.

Impulsores de la implementación

Reducción de la cantidad de cloruro de calcio vertida al medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La instalación de cloruro de calcio integrada en la planta de MgO en Veendam, Países Bajos.

Documentación de referencia

[56, InfoMil, 2004]

7.11.4.3 PROCESOS DE PRODUCCIÓN PARA CACL₂ MEDIANTE EL PROCESO DE CALIZA ÁCIDA

Descripción

En la Sección 7.11.2.3 se describen los procesos de producción para CaCl₂ mediante el proceso de caliza ácida.

Emisiones gaseosas

El gas residual de la fase de reacción química se puede emitir a la atmósfera bien directamente o después de lavarlo con agua para eliminar el HCl y los aerosoles. Si las coinstalaciones adecuadas se ubican en el emplazamiento de producción, el gas residual se puede comprimir y parte del CO₂ condensado en estado líquido se puede utilizar posteriormente en varias aplicaciones. Para producir un producto sólido de CaCl₂ a partir de la solución debido a la evaporación del agua, es necesaria una gran cantidad de energía. El impacto medioambiental más crítico debido a la producción de escamas de cloruro de calcio es la emisión de polvo. Los gases residuales de los secadores de escamas se lavan con salmuera de cloruro de calcio (que se recicla), para reducir la cantidad de polvo de cloruro de calcio.

Los gases residuales de la caldera de vapor (CO₂ y NO_x) se emiten directamente a la atmósfera.

Emisiones acuosas

Las pequeñas cantidades de agua de lavado intermedio están compuestas por la solución de CaCl₂ diluida (agua de aclarado de las instalaciones) y ácido clorhídrico diluido de los sistemas de lavado de gas residual. El agua de lavado se puede reutilizar dentro del proceso de producción y se vierte a una planta de tratamiento de efluente común o se vierte directamente al medio acuoso si está disponible un receptor adecuado.

Residuos

Los residuos sólidos, generados en el proceso, consisten fundamentalmente en residuos insolubles de ácidos y sales de calcio y magnesio precipitados como Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ y CaSO₄. El contenido de metales pesados en la materia sólida es insignificante. De los residuos de sólidos se extrae normalmente el agua y se deposita en un emplazamiento autorizado, p. ej. reutilizado como material inerte para el vertedero o trabajos subterráneos.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción de las emisiones de dióxido de carbono en ubicaciones con posibilidades de utilización posterior de CO₂. Reducción de las emisiones de HCl. Minimización de las cantidades de aguas residuales y residuos sólidos, parte de los cuales se pueden reutilizar en ciertas aplicaciones.

Efectos cruzados

Uso económico y reducción del subproducto de ácido clorhídrico. El transporte de la caliza de la cantera al emplazamiento de producción.

Datos operativos

Véanse la Tabla 7.70, Tabla 7.71, Tabla 7.72 y Tabla 7.73 más arriba.

Cabe señalar que en Alemania, las emisiones de HCl a la atmósfera están sujetas a controles establecidos por “TA-Luft” que recomienda mantener la concentración de las emisiones por debajo de 30 mg/Nm³ o el flujo de masa de HCl por debajo de 0,15 kg/h.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que utilizan el proceso de caliza ácida.

Economía

No hay datos disponibles.

Impulsores de la implementación

Minimizar el impacto medioambiental de ácidos residuales por la producción de cloruro de calcio.

Ejemplo de plantas

Las instalaciones de cloruro de calcio en Kokkola, Finlandia y en Francfort, Alemania.

Documentación de referencia

[114, CEFIC, 2005]

7.11.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de cloruro de calcio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

El cloruro de calcio se produce en la UE utilizando tres procedimientos distintos para los licores de CaCl₂ con una concentración dentro del rango de 30 – 41% de CaCl₂ para los que se extraen conclusiones sobre las MTD en paralelo. También se aplican dos procesos para el CaCl₂ sólido (escamas y bolitas), para los que se extraen conclusiones conjuntas.

Para la producción de licor de cloruro de calcio basada en el efluente del proceso del carbonato de sodio, una MTD debe:

Utilizar de 9 a 11,5 m³ de la solución de efluente de CaCl₂ con 10 – 12% en peso, proveniente de la producción de carbonato de sodio mediante evaporación para obtener una tonelada de CaCl₂ al 100% comercializable como producto de licor de CaCl₂, con un uso mínimo de energía en el nivel de 7,3 – 9,5 GJ por tonelada de CaCl₂ al 100% como licor de CaCl₂ al 41% en peso. Esto se efectúa recuperando calor de baja calidad y utilizando la evaporación de varios pasos a presión reducida (véanse las Secciones 7.11.2.1.1, 7.11.3.3 y 7.11.4.1).

Para la producción de licor de cloruro de calcio basada en el proceso del MgO, una MTD debe:

Utilizar de 6,3 a 7,1 m³ de la solución de CaCl₂ al 14 – 16 % en peso, proveniente de la producción de sales de magnesio mediante su evaporación, para obtener una tonelada de CaCl₂ al 100% en producto comercializable de licor de CaCl₂, con un uso mínimo de energía en el rango de 2,4 – 3,5 GJ por tonelada de CaCl₂ al 100% como licor de CaCl₂ de 30 – 40 % en peso. Esto se efectúa aplicando un compresor de vapor mecánico (calderín), seguido de técnicas de evaporación de vacío con varios pasos (véanse las Secciones 7.1.11.2.2.1, 7.11.3.3 y 7.11.4.2).

Para la producción de licor de cloruro de calcio mediante el proceso de caliza ácida, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de cloruro de hidrógeno a la atmósfera por debajo de 0,1 kg de HCl por tonelada de CaCl₂ al 100% como producto de licor de CaCl₂ al 36 % en peso, lavando el gas residual de la reacción con agua para eliminar el HCl y los aerosoles. Así se reducen las emisiones de dióxido de carbono en todas aquellas ubicaciones donde se puede utilizar de forma posterior CO₂ limpio (véanse las Secciones 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 y 7.11.4.3).
2. Reducir los vertidos de residuos sólidos (sales de calcio y magnesio inertes o precipitadas) desde el proceso al suelo a 140 – 280 kg por tonelada de CaCl₂ al 100% como producto de licor de CaCl₂ al 36 % en peso, utilizando materias primas de elevada pureza, incluyendo una caliza con un contenido elevado de CaCO₃ (en la medida de lo posible que no esté por debajo del 98% de CaCO₃) y un ácido clorhídrico fuerte (en la medida de lo posible que no esté por debajo del 33% de HCl) – véanse las Secciones 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 y 7.11.4.3.

Hay que señalar que los vertidos de residuos sólidos en el nivel superior del rango operativo ofrecen una menor eficiencia del material en el proceso (cuanto más baja es la calidad de la caliza, menor es también la eficiencia de la caliza y el consumo de cal en el proceso).

Para la producción de cloruro de calcio sólido, una MTD debe:

1. Racionalizar el consumo de energía en las posteriores operaciones unitarias (segunda fase de la concentración de licor de CaCl_2 , seguido de la escamación o la formación de bolitas), dependiendo de la concentración del licor de CaCl_2 obtenido a través de uno de los tres procesos húmedos disponibles (30 – 41% en peso de CaCl_2). Esto se efectúa utilizando las alternativas disponibles a escala local para ahorrar energía y controlando mejor el proceso (véanse las Secciones 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.2.3, 7.11.3 y 7.11.4).
2. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera a 0,15 – 0,40 kg de CaCl_2 por tonelada de producto sólido de CaCl_2 , extrayendo el polvo de los gases residuales del secador de escamas y la torre de perlado, utilizando las técnicas de reducción disponibles, tales como el lavado eficiente con salmuera de cloruro de calcio (que se recicla en el proceso) – véanse las Secciones 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.3 y 7.11.4.

7.12 Carbonato de calcio precipitado

7.12.1 Información general

7.12.1.1 PRODUCTO

CCP significa carbonato de calcio precipitado (también denominado carbonato de calcio purificado o refinado). Tiene la misma fórmula química (CaCO_3) que otros tipos de carbonato de calcio. El CCP se produce combinando dióxido de carbono (CO_2) con cal (CaO), basado en una reacción estequiométrica en condiciones meticulosamente controladas. En ocasiones, el carbonato de calcio precipitado es comparable al carbonato de calcio molido (CCM). Las principales diferencias entre el carbonato de calcio precipitado y el carbonato de calcio molido son:

- mayor pureza del CCP
- control de la morfología de cristal del CCP
- cristalitas más finas del CCP (en el rango del manómetro)
- partículas (hasta unas centésimas de micra)
- control de las dimensiones del aglomerado en el producto del CCP (en el rango de la micra).

Las propiedades físicas y químicas del carbonato de calcio precipitado le confieren un rendimiento extraordinario en numerosas aplicaciones [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.1.2 APLICACIONES

Las principales aplicaciones del carbonato de calcio precipitado son: papel, pinturas, adhesivos, sellantes, tintas, plásticos, caucho, asistencia sanitaria, sector farmacéutico, etc. El CCP no sólo sirve de carga sino que, en muchos casos, mejora de forma significativa algunas características del producto como grado de blancura, resistencia a los rayos UV, grado de abrasión, reología, etc. En la Tabla 7.74 se presenta el desglose de consumo del carbonato de calcio precipitado en Europa:

Aplicación	Porcentaje total (%)
Papel	87
Pinturas y recubrimientos	5
Adhesivos y sellantes	5
Plásticos	2
Cosmética	<1
Sector farmacéutico	<1
Otros	<1
Total	100%

Tabla 7.74: Desglose de consumo del CCP en Europa (año de referencia: 2002)
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

En algunas aplicaciones (adhesivos, sellantes, tintas, plásticos, etc.) el CCP se puede cubrir con moléculas orgánicas o inorgánicas. El CCP se presenta en polvo seco (bolsas o a granel) o como lodo. El lodo es común en la industria papelera – véase la Figura 7.38 más abajo.

7.12.1.3 PROCESO DE PRODUCCIÓN

El proceso aquí descrito es la forma más común de producir carbonato de calcio precipitado. Se efectúa mediante la reacción de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con dióxido de carbono (CO_2). Se pueden utilizar otros métodos [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004] como:

- reacción entre el cloruro de calcio (CaCl_2) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3);
- reacción entre el hidróxido de calcio y el carbonato de sodio.

También se debería hacer referencia al proceso de carbonato de calcio precipitado de la carga mineral del reciclado (CCP CMR) descrita en el BREF sobre la Industria de Pasta y Papel (PP).

7.12.1.4 UBICACIONES DE LAS INSTALACIONES

El carbonato de calcio precipitado se produce mediante cristalización y, por consiguiente, la calidad de las materias primas es esencial dado que algunas impurezas químicas (incluso a un nivel bajo) pueden modificar la morfología de las cristalitas.

En consecuencia, las plantas de CCP se pueden ubicar cerca de fuentes de cal (o caliza) de gran calidad, que normalmente van asociadas a la industria del cemento y cal. Las instalaciones pueden estar asociadas a otras fábricas de las que usa parte del CO₂ de escape (central energética, fábrica de papel, planta de carbonato de sodio). En estos casos la otra materia prima es la cal o la lechada de cal suministrada por uno o varios proveedores.

Las consideraciones que se tienen en cuenta, a la hora de seleccionar la ubicación para una planta de carbonato de calcio precipitado, varían desde los métodos de suministro de los productos, los requisitos de los clientes, el aprovisionamiento de las materias primas, la cartera de clientes hasta la demanda de infraestructuras, etc. [115, CAA-Europe, 2004].

En línea generales las plantas de CCP se pueden dividir en dos grupos: las que prestan servicios a uno o a varios clientes (una planta satélite de CCP) y las que prestan servicios a muchos clientes (una planta mercante de CCP).

En el carbonato de calcio precipitado para la industria papelera, es muy común ubicar la instalación productora de CCP en la planta del cliente (concepto de “satélite” de CCP) en la que el producto de CCP se suministra en forma de lodo a través de conductos mientras que el gas residual de combustión originado por el proceso del cliente se utiliza como materia prima para la planta de CCP. Además, en la mayoría de los casos, la infraestructura del cliente puede satisfacer la demanda de servicios que requiere la planta de CCP sin que se hagan modificaciones sustanciales en la planta. En este caso, el único requisito de transporte es suministrar la cal [115, CAA-Europe, 2004].

En el caso de las instalaciones “mercantes” de CCP, la ubicación suele estar impulsada por el requisito de proximidad al cliente así como por la necesidad de garantizar una fuente de materias primas de buena calidad (cal y CO₂).

Si no se dispone de CO₂, la caliza se calcina con la calidad adecuada para la producción de carbonato de calcio precipitado en un horno para obtener cal y CO₂.

(consúltese el BREF sobre las Industrias de fabricación de Cemento y Cal (CL)). En este caso, el horno debe funcionar de forma especial con el fin de producir la cal adecuada para la producción de CCP [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Para comprender mejor las posibles interrelaciones en la producción de carbonato de calcio precipitado, véase la Figura 7.38 más abajo en donde se indica que la cal y el CO₂ son las principales materias primas utilizadas. Asimismo se describe a la caliza calcinada como una alternativa del proceso, con el horno de cal incluido en el diagrama de flujo del proceso para la producción de CCP pero situado fuera del ámbito de aplicación del BREF sobre los productos LVIC-S.

Para más información sobre la producción de cal por la caliza, consúltense el BREF sobre las Industrias de fabricación de cemento y cal (CL) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.1.5 CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN EN EL MUNDO Y EN EUROPA

7.12.1.5.1 *Capacidad de producción del CCP en las principales regiones del mundo*

En la Tabla 7.75 se indica la capacidad de producción del carbonato de calcio precipitado en kt por año en las principales regiones del mundo (año de referencia: 2002).

EE.UU.	Europa de los 25	Japón	Resto del mundo	Total
2500	2600	1000	2000	8100

Tabla 7.75: Capacidad de producción del CCP en las principales regiones del mundo[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

Se ha calculado la capacidad de producción del CCP en otras regiones del mundo, incluyendo los países de Europa del Este que no pertenecen a la Europa de los 25, América del Norte (Canadá, México), Asia, Sudamérica, África y Australia/Oceanía, es de 2.000 kt al año.

7.12.1.5.2 *Capacidad de producción del CCP en la Unión Europea*

En la Tabla 7.76 se indica la capacidad de producción del CCP en la Europa de los 25 (año de referencia: 2003).

Productores	País	Ubicación	Capacidad	Tipo de CCP
			kt por año	%
	Finlandia	Imatra		Lodo
	Finlandia	Kemi		Lodo
	Finlandia	Kuusankoski		Lodo
	Francia	Etilval Clairefontaine		Lodo
	Portugal	Setubal		Lodo
	Suecia	Nymölla		Lodo
	Suecia	Lessebo		Lodo
Productor A		Subtotal	550	21,0
	Austria	Golling		Lodo
	Hungría	Szolnok		Lodo
	Países Bajos	Moerdijk		Lodo
	Portugal	Fatima		Lodo
	España	Hernani		Lodo
Productor B		Subtotal	555	21,2
	Austria	Wattens		Lodo
	Alemania	Hahnstätten		Seco
	Alemania	Neidenfels		Lodo
Productor C		Subtotal	88	3,3
	Austria	Ebensee		Seco
	Reino Unido	Lostock		Seco
	Francia	Giraud		Seco
	Francia	Quimperlé		Lodo
	Alemania	Rheinberg		Lodo seco
	Italia	Angera		Seco
Productor D		Subtotal	224	8,5
	Bélgica	Hermalle sous Huy		Lodo seco
	Reino Unido	Lifford		Seco
	Finlandia	Äänekoski		Lodo
	Finlandia	Anjalankoski		Lodo
	Finlandia	Lappeenranta		Lodo
	Finlandia	Tervakoski		Lodo
	Francia	Saillat		Lodo
	Francia	Docelles		Lodo
	Francia	Alizay		Lodo
	Alemania	Schongau		Lodo
	Alemania	Walsum		Lodo
	Polonia	Kwidzyn		Lodo
	Portugal	Figueira da Foz		Lodo
	Eslovaquia	Ruzomberok		Lodo
Productor E		Subtotal	1100	42,0
	España	Argelaguer		Seco
	Alemania	Leuna		Seco
	Francia	Caffiers		Seco
	Polonia	Janikowo		Seco
	Polonia	Inowroclaw		Seco
	Reino Unido	Brassington		Seco
	España	Revilla de Camargo		Seco
Otros productores		Subtotal	105	4,0
Total			2622	100

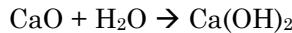
Tabla 7.76: Capacidad y productores de CCP en la Europa de los 25 (año de referencia: 2003) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

En total hay 12 productores de CCP identificados en el área de la Europa de los 25 que llevan a cabo sus operaciones en 42 ubicaciones en 14 Estados miembros, incluyendo Polonia, Hungría y Eslovaquia. La capacidad total de CCP en el área de la Europa de los 25 es ligeramente superior a 2600 kt al año [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

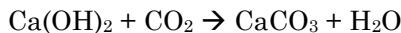
7.12.2 Descripción del proceso

La forma más común de producir CCP es mediante reacción estequiométrica del hidróxido de calcio con dióxido de carbono. En el proceso ilustrado en la Figura 7.38 más abajo [115, CAA-Europe, 2004], se recuperan las emisiones de CO₂ provenientes de un flujo de residuos adyacente al objeto de reaccionar con cal hidratada en forma de lodo para la síntesis de CCP. En el caso de que no hubiera un flujo de residuos, se puede utilizar el CO₂ líquido o el gas de escape del horno de cal – en este último caso, consultese el BREF sobre Industrias de fabricación de Cemento y Cal (CL). Cabe señalar que este documento no aborda las cuestiones relativas a la fuente del gas de combustión o a cualquier otro método de producción del CO₂, dado que estos no forman parte del proceso del CCP.

El primer paso del proceso de producción del CCP es el apagado de la cal, que es la hidratación de cal rápida (reacción de cal con agua), según se observa en la siguiente reacción. El proceso de apagado suele ser un proceso continuo pero también puede ser un proceso discontinuo.



El segundo paso del proceso es la carbonación o la precipitación de CaCO₃ de la lechada de cal y CO₂. La carbonación es normalmente un proceso discontinuo. En este paso, el gas de combustión recuperado (o el gas de escape del horno de cal o el CO₂ gaseoso derivado de otra fuente) se pone en contacto con la lechada de cal, lo que provoca la cristalización del carbonato de calcio.



Por lo tanto, la reacción estequiométrica global es:



Las características del CCP se controlan mediante:

- la temperatura (la lechada de cal se puede enfriar o calentar antes de la carbonación);
- la concentración y el caudal de CO₂;

- el nivel de agitación;
- el tamaño de las partículas, las impurezas y la concentración del lodo de cal hidratada ;
- los aditivos.

En el caso del concepto de planta “satélite” de CCP, esto suele completar el proceso dado que el producto de CCP se entrega al cliente en forma de lodo a través de conductos y está listo para utilizarse directamente desde el proceso de cristalización.

Por norma general las siguientes etapas son continuas y todas (o una combinación de las mismas) se utilizan para satisfacer los requisitos específicos de los clientes o para reducir la cantidad de agua para las entregas fuera de planta:

- recubrimiento (para ciertas calidades de CCP)
- deshidratación del lodo de CCP
- dispersión
- secado
- trituración
- embalaje.

El equipo utilizado en estas etapas del proceso se diseña teniendo en cuenta las características finales del CCP, ya que:

- algunas calidades son frágiles (riesgo de rotura de cristales o aglomerados);
- algunas calidades son sensibles al calor.

También se incluyen algunas fases de separación para eliminar las impurezas:

- separación de impurezas sólidas de la lechada de cal (cribadas, hidrociclos);
- separación de impurezas sólidas (arena) del lodo del CCP ;
- limpieza del gas de combustión.

Si la planta de CCP no está asociada a otra instalación que suministra CO₂, la cal y el CO₂ se producen mediante la calcinación de caliza en hornos de cal. Para más información sobre las técnicas de producción de cal consúltese el BREF sobre las Industrias de fabricación de cemento y cal (CL).



Es posible que se deba compensar cierta pérdida de CO₂ en el proceso produciendo un excedente de cal.

La Figura 7.38 ofrece un diagrama de flujo del proceso para la producción de CCP: el horno de cal (tratado en el BREF sobre Industrias de fabricación de cemento y cal (CL)) y el proceso principal de CCP (abordado en el presente documento).

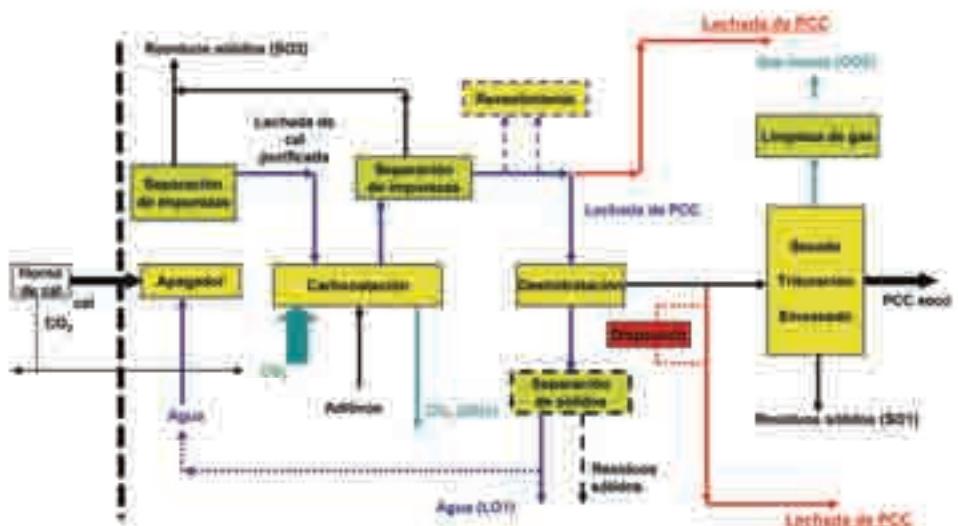


Figura 7.38: Diagrama de flujo del proceso para la producción de CCP
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

7.12.3 Consumo actual y niveles de emisión

En esta sección no se aborda el impacto medioambiental de los hornos de cal (o de cualquier fuente de abastecimiento que suministra otra materia prima para la producción de CCP). El BREF sobre las Industrias de Fabricación de Cemento y Cal (CL) al que se hace referencia aquí, ofrece información valiosa sobre los impactos potenciales. No obstante, es necesario prestar especial atención a la pureza del CO₂ cuando se operan hornos para la producción de CCP, dado que ésta influye en la calidad del producto final de CCP [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Los principales problemas medioambientales asociados a la producción de CCP son: residuos sólidos, emisión de polvo y consumo de energía [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Los residuos sólidos constan fundamentalmente de carbonato de calcio: CCP, óxido de calcio o hidróxido e impurezas minerales procedentes de la cal.

La Tabla 7.77 indica la principal aportación y salida del proceso. Los valores mencionados en esta tabla están relacionados con las calidades reales de CCP.

Consumo/Emisión	Por tonelada de CCP ^(*)	Ubicación en el proceso de CCP	Comentario
Principal materia prima			
Cal cruda	600 – 660 kg	Apagado	
CO ₂	500 – 800 kg	Carbonación	(1)
Agua del proceso	2 – 10 m ³	Apagado	(11)
Energía			
Combustible	0 – 7,5 GJ	Carbonación, secado	(2)
Electricidad	60 – 500 kWh		(3)
Emisión a la atmósfera			
CO ₂ (4)	50 – 350 kg	Carbonación (GO1)	(1)
Polvo	No constatado	Secado, trituración, embalaje (GO2)	(5)
Vertidos al agua			
Aditivos químicos	Pocos	Deshidratación (LO1)	(6)
pH	6,0 – 12,4	Efluente de planta	(10)
Sólidos en suspensión	1 – 30 kg	Deshidratación (LO1)	(7)
Residuos sólidos			
Partículas finas (<100 micra)	<10 kg	Secado, trituración, embalaje (SO1)	(8)
Partículas gruesas (1 mm – 50 mm)	2 – 100 kg	Apagado, carbonación (SO2)	(9)
(1) la eficiencia de absorción puede ser baja en algunas calidades (dependiendo de la temperatura, la viscosidad de la lechada de cal, el flujo CO ₂ , el contenido de CO ₂ en el gas de combustión, etc.)			
(2) dependiendo del proceso de carbonación y de la eficiencia de la deshidratación. Las distintas configuraciones de las plantas de CCP explican el amplio rango de consumo de combustible. La mayoría de las plantas de CCP producen CCP en forma de lodo (consumo de combustible a un bajo nivel; algunos productores de CCP no utilizan ningún combustible), mientras que las plantas de CCP que fabrican producto de CCP seco (incluida la fase de secado) utilizan mucho más combustible (consumo de combustible a un nivel alto)			
(3) incluyendo la compresión de CO ₂			
(4) el proceso de CCP es habitualmente un consumidor neto de CO ₂ (la diferencia entre el CO ₂ usado y emitido). Los datos no incluyen el CO ₂ relacionado con el consumo de energía (efecto cruzado)			
(5) los gases de escape se filtran y se lavan			
(6) los aditivos (bajas cantidades) se pueden utilizar en la fase de carbonación o recubrimiento. Parte de los mismos pueden permanecer en el agua. Depende del proceso utilizado.			
(7) los equipos de deshidratación (filtros, centrifugadoras, etc.) se diseñan para separar adecuadamente los sólidos. En el caso de producción de CCP ultrafino, demasiadas partículas ultrafinas podrían quedarse en el agua. En este caso, se podrían instalar equipos de decantación.			
(8) CCP sin clasificar, fugas			
(9) piezas de caliza no calcinada y arenas de la purificación de la lechada de cal; rejillas de la purificación de lodo de CCP			
(10) el efluente de la planta de CCP ubicada en la instalación del cliente se vierte habitualmente a la planta central de tratamiento de aguas residuales en la planta			
(11) dependiendo de la situación local, se pueden utilizar cantidades adicionales de agua del proceso.			
(*) las cifras en esta tabla son intervalos significativos de promedios anuales basados en diversas mediciones o en técnicas de estimación. La producción de nuevas calidades (dimensiones, formas, recubrimiento, etc.) pueden tener cierto impacto en el proceso y causar un cambio en los niveles de entrada y salida.			

Tabla 7.77 Principales niveles de entrada y salida en el proceso de producción de CCP [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

7.12.3.1 EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Las emisiones de CO₂ proceden de la fase de carbonación y del horno de cal (pero sólo en el caso de una instalación aislada no vinculada a ninguna fábrica que suministre CO₂). No obstante, en la mayoría de los casos, el proceso de CCP es un consumidor neto de CO₂, dado que utiliza dióxido de carbono generado en otras actividades industriales.

El polvo se emite en las diferentes etapas del proceso (recepción de cal, secado de CCP, trituración, embalaje) y se recoge en equipos estándar de filtrado y lavado (flujo GO₂ – véase la Figura 7.38 y la Tabla 7.77). Si se utiliza amoniaco en la fase de recubrimiento, también se pueden producir emisiones difusas a la atmósfera.

7.12.3.1.1 *Captura de CO₂ en la fase de carbonación*

La tasa de absorción de CO₂ depende de los siguientes parámetros:

- la viscosidad de la lechada de cal;
- la temperatura (también relacionada con las formas y las dimensiones de las partículas);
- la agitación (también relacionada con la adición de partículas);
- la concentración y el caudal de CO₂ (relacionado con la calidad de CCP).

La cantidad de CO₂ necesaria para generar una tonelada de CCP se basa en la estequiometría, dado que 440 kg de CO₂ deben reaccionar con 740 kg de hidróxido de calcio para producir 1.000 kg de CCP. Aunque la tasa de absorción de CO₂ puede cambiarse, no ocurre lo mismo con la cantidad de CO₂ absorbida por tonelada de CCP. Si la producción de CCP no está directamente asociada a los hornos de cal, la síntesis de CCP consume cantidades estequiométricas de CO₂ que se originan del flujo de residuos de una fuente de combustión.

Por consiguiente, la eficiencia de absorción de CO₂ en el proceso de CCP no tiene ningún impacto en la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera desde la fuente original de CO₂ (el proceso de combustión).

7.12.3.1.2 *Emisiones de CO₂ del horno de cal*

Si el horno de cal está incluido en la planta de CCP, la emisión de CO₂ tiene lugar cuando la tasa de producción del horno es demasiado elevada en comparación con el consumo de CO₂ en la fase de carbonación. Dado que el horno de cal funciona de forma continuada y la carbonación es una operación discontinua,

cada interrupción de carbonación producirá emisiones de CO₂ a la atmósfera. Por consiguiente, es importante una planificación adecuada del funcionamiento y del mantenimiento – para niveles de emisión relacionados con un horno de cal consultese el BREF sobre las Industrias de fabricación de Cemento y Cal CL.

7.12.3.2 VERTIDOS AL AGUA

La principal emisión al agua procede de la fase de deshidratación (flujo LO1 – véase la Figura 7.38 y la Tabla 7.77). El agua contiene, con frecuencia, una parte de los aditivos introducidos en las fases de carbonación y de recubrimiento para controlar y modificar las características del CCP. El agua también contiene sales disueltas de la hidratación de óxido de calcio a hidróxido de calcio. El reciclado de esta agua en la fase de apagado puede tener un impacto significativo en la síntesis del CCP. El reciclado del agua se ve afectado por la calidad del agua original, la calidad de la materia prima y los requisitos en la calidad del producto.

Cuando se producen partículas ultrafinas, el agua procedente de la fase de deshidratación puede contener demasiado CCP. En este caso, el agua se puede filtrar o tratar en equipos de decantación.

7.12.3.3 RESIDUOS SÓLIDOS

Los principales residuos sólidos, situados en el intervalo de 2 a 200 kg por tonelada de CCP, proceden de las fases de apagado y de carbonación (flujo SO2 – véase la Figura 7.38 y la Tabla 7.77). Una parte insignificante de los residuos sólidos se genera también en la fase de separación de sólidos, en la fase posterior a la deshidratación del lodo de CCP. La parte secundaria de los residuos sólidos proviene del secado, molienda y operaciones de envasado (flujo SO1 véase la Figura 7.38 y la Tabla 7.77). En algunos casos, la producción de CCP no clasificado también puede ser el origen de un flujo de residuos importantes.

7.12.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

El CCP se utiliza en una gran variedad de aplicaciones para las que se requieren distintas propiedades físicas (p. ej. la distribución granulométrica y la morfología de las cristalitas y los aglomerados). Por consiguiente, la complejidad de una planta de CCP dependerá de la cantidad de aplicaciones de productos necesaria.

El consumo de energía y la cantidad de residuos también están relacionados con las especificaciones de calidad de CCP. Además, la ubicación de la planta de CCP (tanto si está ubicada en la planta del cliente o del proveedor de materias primas o fuera del emplazamiento) influye en el diseño de la planta de CCP. Las plantas de CCP, ubicadas en el emplazamiento de un cliente o de un proveedor, pueden acudir a la instalación “huésped” para muchos servicios medioambientales, incluyendo el suministro de agua, el tratamiento de efluente, el control del agua de lluvia y la gestión de residuos sólidos. En el futuro, la mejora del CCP para las aplicaciones nuevas y actuales puede implicar el uso de nuevos métodos de producción [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

7.12.4.1 DISEÑO, CONFIGURACIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA DE CCP

Descripción

A continuación se indican ciertas consideraciones que se han de tener en cuenta en el diseño, la configuración y el funcionamiento de la planta de CCP, a fin de reducir la cantidad de residuos sólidos y el consumo de energía:

- la disponibilidad de las materias primas adecuadas (cal, CO₂, agua);
- la purificación de materias primas y productos intermedios (la consecuencia es la producción de residuos sólidos que contienen impurezas procedentes de materias primas tales como sílice, alúmina, etc.);
- los equipos de producción adaptados a una gran variedad de calidades de CCP (amplio rango en el consumo de energía).

Algunos ejemplos son [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]:

- la calidad de la lechada de cal se ve influida por la calidad de la cal y las condiciones de apagado;
- en algunas aplicaciones, las propiedades de CCP dependen de la adición de partículas. Los equipos de deshidratación están diseñados para evitar roturas. En este caso, la eficiencia de la deshidratación no se maximiza y el consumo de energía para el secado puede ser elevado;
- en aplicaciones con sellantes, tintas y plásticos, se requieren partículas ultrafinas de CCP. La producción de estas pequeñas partículas puede conllevar lo siguiente:
 - enfriamiento de la lechada de cal (uso de agua de refrigeración y energía para la refrigeración, en caso necesario);
 - limpieza del recipiente de carbonación (generación adicional de residuos). En caso de que la simiente no sea apta, la cristalización no estará bajo control. En algunos casos, las aguas de lavado se pueden tratar y reciclar como tales (cuando la planta de CCP forma parte de un complejo de pro-

- cesamiento más grande, se pueden reciclar en dichas operaciones como la producción de hidrato seco);
- mejora del tamizado de lodo de CCP (mayor cantidad de residuos);
 - trituración (mayor consumo de electricidad).

Ventajas medioambientales logradas

El diseño, la configuración y la operación de la planta de CCP se efectúa para reducir la cantidad de residuos sólidos y el consumo de energía, minimizando el impacto de la producción de carbonato de calcio precipitado en el medio ambiente.

Efectos cruzados

Esta técnica no produce efectos colaterales o inconvenientes. Por el contrario, desde el principio se debe tener en cuenta un enfoque integrado para la protección del medio ambiente en una planta de CCP bien diseñada.

Datos operativos

Véanse los datos incluidos en la Tabla 7.77 y véase la Figura 7.38. Consultese también la Figura 1.15 y el Capítulo 2 de este documento.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las plantas de CCP que producen distintas calidades de producto final en forma de lodo o de producto seco (consultese la Tabla 7.76).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La elevada eficiencia energética y de material en la planta de CCP, la protección del medio ambiente, la elevada calidad del producto de CCP y los bajos costes de producción del carbonato de calcio precipitado.

Ejemplo de plantas

No se han citado instalaciones específicas a modo de ejemplo. Consultese la lista de las plantas de CCP en la Europa de los 25, señalada en la Tabla 7.76 .

Documentación de referencia

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004]. Véase también el BREF sobre las Industrias de fabricación de cemento y cal (CL).

7.12.4.2 Reducción de residuos sólidos

Descripción

Siempre que sea posible, el reciclado de residuos sólidos es una técnica que se ha de considerar para determinar las MTD, en especial, en lo que respecta a los flujos de residuos sólidos:

- El producto de CCP sin clasificar (incluyendo el flujo SO1 –véase la figura 7.38 y la Tabla 7.77) se debe reciclar en el proceso de CCP. La tasa de reciclado debe ser compatible con los requisitos de calidad. Es posible que se puedan vender productos sin clasificar con una calidad menor.
- Otros residuos sólidos (en especial el flujo SO2 – véase la figura 7.38 y la Tabla 7.77) deben reciclarse como materias primas dado que aún son una fuente valiosa de calcio. El reciclado en la industria del cemento o de la cal es la opción potencial más viable, en especial, cuando la instalación de cemento y/o de cal se encuentra cerca (consúltese la Sección 7.12.1.4 más arriba). No obstante, esto será viable dependiendo del tipo de equipo de calcinación empleado.
- Otra opción muy prometedora es utilizar residuos sólidos (flujo SO2 – véase la figura 7.38 y la Tabla 7.77) de la planta de CCP como acondicionador del suelo. La elevada alcalinidad de los residuos sólidos de CCP permite que se utilice este material como sustituto de la cal agrícola. Sin embargo, la tecnología de dispersión de la cal (incluso la distribución de las partículas es un prerequisito para una asimilación adecuada de la cal en el suelo) normalmente exige que los lodos se integren en las granzas.

Ventajas medioambientales logradas

El reciclado de productos sin clasificar en el proceso de CCP y los residuos sólidos del apagador como materia prima, preferentemente en la industria del cemento o de la cal, permite reducir los residuos sólidos de la producción CCP.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Véanse los datos incluidos en la Tabla 7.77 y véase la Figura 7.38. Véase también el Capítulo 2 de este documento.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor medida, a las plantas de CCP que producen distintas calidades de producto final en forma de lodo o de producto seco (véase la Tabla 7.76).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y de material en el proceso de CCP y protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No existen instalaciones de referencia específicas.

Documentación de referencia

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004]. Consultese también el BREF sobre las Industrias de Fabricación de Cemento y Cal (CL).

7.12.4.3 CAPTURA DE CO₂ Y REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO₂

Descripción

La producción de la materia prima básica (óxido de calcio) para la producción de CCP provoca la emisión de CO₂ relacionado con la calcinación y el combustible. Estas emisiones se tratan en el BREF sobre las Industrias de fabricación de Cemento y Cal (CL).

El proceso de carbonación del CCP utiliza CO₂ como materia prima. A excepción de los casos en los que se incorpora el horno de cal a la planta de CCP (véase más abajo), en el proceso de carbonación del CCP no se genera CO₂. La cantidad de CO₂ necesaria para producir una tonelada de CCP (440 kg CO₂ por tonelada de CCP) se basa en la estequiometría y es imposible cambiar la cantidad de CO₂ absorbida por tonelada de CCP. Cada planta de CCP produce una cantidad limitada de CCP absorbiendo una cantidad fija de CO₂, independientemente de la eficiencia de absorción de CO₂ en la fase de carbonación.

Las dos alternativas principales que se han de tener en cuenta a la hora de incrementar la eficiencia de CO₂ son la absorción y, en el caso en el que una planta de CCP esté asociada a un horno de cal, la reducción de las emisiones de CO₂:

- La absorción de CO₂ se puede incrementar, en algunos casos, mejorando la eficiencia de la agitación (p. ej. diseño del impulsor);
- el control específico del proceso puede reducir las emisiones de CO₂ de la fuente de gas (o del horno de cal) mediante la aplicación de:
 - arranque automático de la carbonación discontinua;
 - automatización de la secuencia de carbonación;
 - optimización de la producción de CO₂ y de la tasa de consumo.

Ventajas medioambientales logradas

Habitualmente el proceso de CCP utiliza CO₂ (normalmente de una fuente de combustión como un calcinador o una caldera de vapor de la fábrica de papel) a modo de materia prima. Por ello, el proceso de CCP permite reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera desde la fuente de suministro. No obstante, esto no influye en el equilibrio global de CO₂, dado que el dióxido de carbono se desprende en cualquier otro sitio durante la producción del CaO necesario para el proceso de CCP.

Únicamente se pueden obtener beneficios medioambientales en el caso de que una planta de CCP esté asociada a un horno de cal y se apliquen las medidas para reducir las emisiones de CO₂ tal y como se señala en el párrafo “Descripción” más arriba.

Efectos cruzados

Cuando se incrementa la absorción de CO₂, debido a una mejor eficiencia de la agitación, se debería prestar atención al incremento del consumo de electricidad y a la rotura de los aglomerados de CCP que pueden influir en la calidad del producto de CCP.

Datos operativos

Consúltense los datos incluidos en la véase la Figura 7.38 y la Tabla 7.77. Consultese también el Capítulo 2 de este documento.

Aplicabilidad

Las medidas incluidas en esta técnica son aplicables, en mayor o menor medida, a las plantas de CCP que producen distintas calidades de producto final de carbonato de calcio precipitado en forma de lodo o producto seco (véase Tabla 7.76).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de la utilización del gas de CO₂ en el proceso de CCP y la protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No existen instalaciones de referencia específicas.

Documentación de referencia

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

Véase también el BREF sobre las Industrias de fabricación de Cemento y Cal (CL).

7.12.4.4 VERTIDOS AL AGUA

Descripción

Los efluentes de una planta de CCP pueden formar parte únicamente de los efluentes líquidos descargados desde una planta de carbonato de sodio o bien desde un complejo asociado de la industria química. En tal caso, los efluentes de una planta de CCP se recogen normalmente y se tratan en sistemas habituales de tratamiento de aguas residuales para el complejo químico en cuestión. Si la planta de CCP está aislada, se puede reducir el contenido de sólidos en suspensión en el efluente acuoso utilizando sistemas de decantación.

Ventajas medioambientales logradas

Un tratamiento adecuado de los efluentes líquidos descargados desde la planta de CCP (ya sea en un sistema de tratamiento de aguas residuales aislado o integrado) reduce el impacto de la producción de carbonato de calcio precipitado en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información.

Datos operativos

Consúltense los datos incluidos en la Tabla 7.77 y véase la Figura 7.38. Consultese también el Capítulo 2 de este documento.

Aplicabilidad

Las medidas incluidas en esta técnica son aplicables, en mayor o menor medida, tanto a las plantas de CCP integradas en una planta de carbonato de sodio o en un complejo asociado de la industria química como a las plantas de CCP aisladas (véase la Tabla 7.76).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio acuático.

Ejemplo de plantas

No existen instalaciones de referencia específicas.

Documentación de referencia

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Alemania, 2001].

7.12.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de carbonato de calcio precipitado

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

Tal y como se ha descrito anteriormente, en el presente documento el carbonato de calcio precipitado (CCP) se produce mediante la reacción del hidróxido de calcio con dióxido de carbono obteniendo bien un producto de lodo de CCP o un producto seco de CCP. Hay dos configuraciones principales del proceso. La mayoría de las plantas de CCP en la UE utilizan cal cruda que proviene de otras fuentes y utilizan CO₂ gaseoso disponible localmente a partir de otros procesos en el emplazamiento (o de las fuentes de combustión en emplazamientos adyacentes) y la planta de CCP es, por tanto, un consumidor neto de CO₂.

No obstante, en algunos casos, la cal y el CO₂ provienen del horno de cal integrado en la planta de CCP en el emplazamiento, por lo que la planta de CCP es un emisor neto de CO₂.

Por consiguiente, teniendo en cuenta que la información relativa a la operación de los hornos de cal está incluida en el BREF sobre cemento y cal, las conclusiones sobre las MTD para la producción de CCP basada en la utilización de CO₂ y cal a partir de otros procesos y para la producción de CCP por el proceso de horno de cal, se extraen de forma conjunta.

Para la producción de CCP basada en la utilización de CO₂ y cal a partir de otros procesos y el uso de CO₂ y cal desde el horno de cal en el emplazamiento, una MTD debe:

1. Optimizar la operación de la planta y los parámetros del proceso, en especial, en la fase de carbonación (incluyendo la viscosidad de la lechada de cal, la temperatura, la tasa de agitación, la concentración y el flujo de CO₂, etc.), así como mediante el control específico del proceso (arranque automático de la carbonación discontinua, automatización de la secuencia de carbonación, optimización del suministro de CO₂ y de la tasa de consumo) para minimizar el consumo de materias primas y energía, y reducir el excedente de vertidos de CO₂ desde la planta de CCP – véanse las Secciones 7.12.3, 7.12.3.1.1 y 7.12.4.3.
2. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera originadas por la recepción de cal y las operaciones de secado, trituración y embalaje del CCP, utilizando una combinación adecuada de técnicas preventivas y de reducción de polvo, p. ej. filtros de mangas y lavadores (véanse las Secciones 7.12.3 y 7.12.3.1). Se puede encontrar más información en la Sección 8.2.3.7 y en el BREF sobre

Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

3. Reducir las emisiones de sólidos en suspensión y los aditivos químicos al agua a 1 – 30 kg por tonelada de CCP seco producido mediante el reciclado controlado de aguas residuales de la fase de deshidratación a la fase de apagado de cal (teniendo en cuenta la calidad del agua del proceso de entrada, la calidad de las materias primas y la calidad del producto final de CCP), seguido, en caso necesario, de un tratamiento adicional de efluentes líquidos emitidos desde la planta de CCP, bien en un sistema de tratamiento de aguas residuales integrado o aislado (equipos de sedimentación o filtración adicionales) – véanse las Secciones 7.12.3, 7.12.3.2 y 7.12.4.4.
4. Minimizar la cantidad de residuos sólidos vertidos al suelo provenientes de las fases de apagado y carbonación y de la fase de separación de sólidos (gravailla) del lodo de CCP. Los niveles de consumo para la cal cruda son de 600 – 660 kg por tonelada de producto de CCP seco (y según la cifra estequiométrica de 560 kg de CaO para producir 1 tonelada de CCP), la eficiencia de uso de la cal varía en el intervalo entre 93% (a 600 kg/t) y 85% (a 660 kg/t). Estas últimas cifras son objetivos de rendimiento inferiores, dado que cerca del 15% de la materia prima acaba en forma de residuo sólido (véanse las Secciones 7.12.3, 7.12.3.3 y 7.12.4.2).
5. Reducir la cantidad de residuos sólidos reciclando el producto CCP sin clasificar en el proceso de CCP (teniendo en cuenta que la tasa de reciclado debe ser compatible con los requisitos de calidad del producto de CCP) y utilizando otros flujos de residuos sólidos del proceso de CCP (como fuente de calcio) en la industria de la fabricación de cemento y cal y, si es posible localmente, como acondicionador del suelo (véanse las Secciones 7.12.3 y 7.12.4.2).

7.13 Clorato de sodio

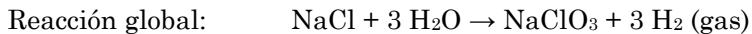
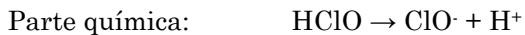
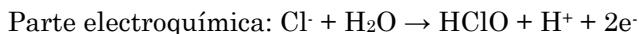
7.13.1 Información general

7.13.1.1 INTRODUCCIÓN

El clorato de sodio (NaClO_3) es un producto intermedio que se emplea fundamentalmente (más del 95%) para la producción de pasta y papel y se convierte en dióxido de cloro (ClO_2), que es un agente blanqueante para pasta de madera química [6, CEFIC, 2002].

El proceso se basa en la electrolisis de la salmuera de cloruro de sodio, en condiciones de pH donde el cloro del ánodo permanece combinado con el hidróxido de

sodio en forma de hipoclorito de sodio, que posteriormente se descompone en clorato y cloruro de sodio. Las ecuaciones son:



La preparación de la salmuera consiste básicamente en eliminar el calcio, el magnesio, los metales pesados y los sulfatos. El proceso es muy similar al descrito en el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK) y al descrito en el Capítulo 2 del presente documento sobre el carbonato de sodio.

El pH en la electrolisis se controla minuciosamente y se estabiliza mediante un agente regulador, el dicromato de sodio. El hipoclorito de sodio que se halla en el licor que abandona las celdas de electrolisis se convierte en clorato de sodio y la solución resultante se envía para su cristalización. En este caso, los cristales del clorato de sodio sólidos se separan del licor madre, se lava el agua y se envía en forma húmeda o seca dependiendo de la aplicación, mientras que el licor madre se recicla en la fase de electrolisis.

El hidrógeno producido en la fase de electrolisis requiere un tratamiento antes de reutilizarse como combustible o como materia prima para procesos químicos.

Las fuentes de emisión a la atmósfera se deben fundamentalmente al secador de clorato de sodio (cuando está instalado), al tratamiento de sólidos y a la emisión del excedente de gas de hidrógeno.

Cuando la instalación se alimenta con sal sólida, únicamente se produce una emisión insignificante de agua. Los residuos sólidos se generan en la fase de tratamiento de la salmuera y dependen de la pureza de la sal (véase el Capítulo 2 más arriba y la Sección 7.13.2.2 más abajo).

Cabe señalar que el clorato de potasio (KClO_3) es otro de los productos LVIC-S “representativos” que se citan en el Anexo I, punto 4.2 (d) de la Directiva IPPC.

El clorato de potasio se produce en dos instalaciones de clorato de sodio en Europa. Se utiliza menos del 5% de la capacidad europea para la producción de clorato de potasio.

Existen claras similitudes en los procesos y en las técnicas utilizadas en la producción de clorato de potasio y de sodio (normalmente tanto el NaClO₃ como el KClO₃ se producen en la misma instalación de conversión) y, por tal motivo, el proceso del clorato de sodio basado en la电解lisis de salmuera de cloruro de sodio se toma como ejemplo para describir la producción de KClO₃ basada en la电解lisis de salmuera de cloruro de potasio. En esta sección se incluyen los efectos medioambientales de la producción de KClO₃.

7.13.1.2 APLICACIONES DEL CLORATO DE SODIO

El clorato de sodio (NaClO₃) es un agente oxidante eficaz. El clorato de sodio se utiliza fundamentalmente en fábricas de pasta de papel para la generación de dióxido de cloro que, a su vez, se emplea para blanquear la pulpa química sin cloro elemental. En 2001, esta aplicación representaba el 89% del consumo total en Europa occidental (Estados miembros de la Europa de los 15 más Noruega). En América del Norte el consumo total representa el 99% mientras que en Japón es del 76% [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]. Otras aplicaciones secundarias incluyen el control de hierbas, la producción de clorato de potasio y clorito de sodio y otras aplicaciones de menor importancia [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], basadas en [109, SRI International, 2002]. De acuerdo con la clasificación de la UE (abril de 2004), el clorato de sodio es oxidante (O) y nocivo (Xn) cuando se ingiere y es peligroso para el medio ambiente (N). La descomposición térmica puede provocar productos tóxicos y el clorato de sodio puede resultar explosivo si se mezcla con material combustible. Estas propiedades requieren unas disposiciones especiales de almacenamiento y manipulación [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.1.3 CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN

Tal y como se muestra en la Tabla 7.78, la capacidad total de producción del clorato de sodio en Europa occidental es de aproximadamente 700 kt/año (datos de 2002) con 9 empresas y 15 centros de producción. América del Norte, con 25 emplazamientos, tiene una capacidad de producción cercana a 2.000 kt/año (datos de 2002), mientras que Europa del Este, con tres plantas, tiene una capacidad de producción inferior a 100 kt/año (datos de 2002).

País	Número de empresas	Número de emplazamientos	Capacidad kt/año
Finlandia	2	4	275
Francia	2	2	155
Italia	2	2	17
Noruega	2	2	55
Portugal	1	1	21
España	2	2	49
Suecia	1	2	115
TOTAL	9 (*)	15	687

(*) en total nueve empresas. Algunas empresas funcionan en varios países

Tabla 7.78: Emplazamientos de producción de clorato de sodio en Europa occidental (datos de 2002) [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], basada en [109, SRI International, 2002]

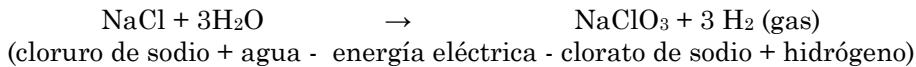
7.13.1.4 FACTORES ECONÓMICOS

El clorato de sodio se considera un producto básico. Las instalaciones de clorato de sodio requieren un alto coeficiente de capital. Los productores ofrecen calidades de producto bastante similares. A la hora de seleccionar el proveedor de clorato de sodio, los principales criterios que se han de tener en cuenta son el precio y la calidad de los servicios de logística. En 2003, los intervalos de precios para el producto de cristal eran los siguientes: para América del Norte de 450 – 400 dólares estadounidenses por tonelada y para Europa de 500 – 450 euros por tonelada [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], basados en [110, Harriman Chem-sult Limited, 2004]. En los últimos diez años no se ha puesto en marcha ninguna instalación nueva en Europa occidental. En 2004 se construyeron nuevas instalaciones de clorato de sodio en Sudamérica y, al mismo tiempo, se estudiaron una serie de proyectos en otras partes del mundo [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.3 Procesos y técnicas aplicados

El clorato de sodio se produce mediante la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de sodio. Las materias primas son cloruro de sodio (sólido o salmuera), agua y energía eléctrica. El proceso es continuo y se efectúa en celdas especialmente diseñadas. Tiene un elevado nivel de ciclización desde el punto de vista medioambiental. El hidrógeno es un subproducto de la electrolisis y se puede utilizar como combustible o como materia prima para otros procesos.

El clorato de sodio y el hidrógeno se forman en el proceso de acuerdo con la siguiente ecuación:



En la Figura 7.39 a continuación se indica un proceso habitual en el diagrama de flujo:

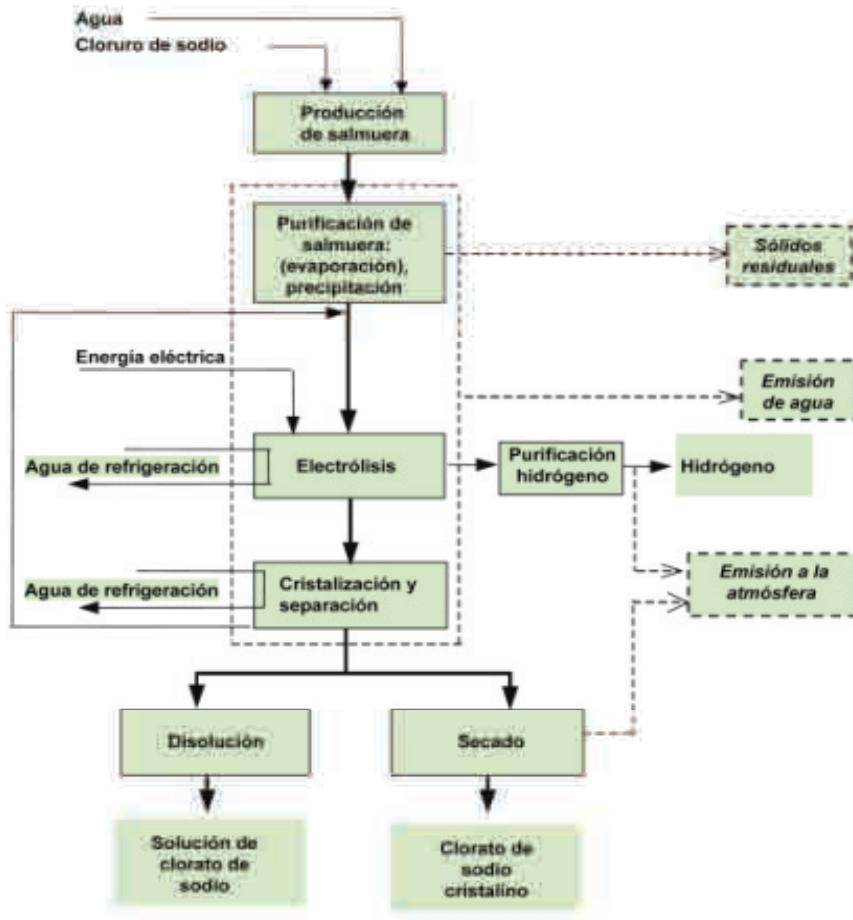


Figura 7.39: Producción de clorato de sodio – diagrama de flujo
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

De la Sección 7.13.2.1 a la Sección 7.13.2.6 se describen las distintas fases del proceso.

7.13.2.1 PRODUCCIÓN DE SALMUERA

La salmuera de cloruro de sodio saturada se prepara disolviendo la sal de cloruro de sodio sólida, en agua caliente, en un tanque de saturación. Se utiliza agua del proceso o agua ablandada. La calidad del cloruro de sodio depende de su origen y de su disponibilidad: se utiliza sal al vacío, sal de roca o sal marina. En algunas instalaciones la salmuera de cloruro de sodio purificada se puede obtener directamente como materia prima.

Cabe señalar que para la producción de clorato de potasio, la parte de sal de cloruro de sodio se sustituye por cloruro de potasio – consultese la Sección 7.13.1.1 más arriba.

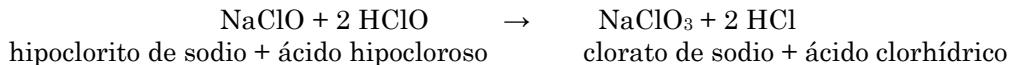
7.13.2.2 PURIFICACIÓN DE SALMUERA

El proceso electrolítico requiere salmuera de gran pureza. Las impurezas de la sal (como calcio, magnesio y sulfato) se precipitan con sustancias químicas (hidróxido de sodio, carbonato de sodio y cloruro de calcio) y se eliminan junto con las sales insolubles mediante filtración. Esto provoca la formación de residuos sólidos (véase también la Sección 2.2.1.2.1). En algunas instalaciones también se lleva a cabo la evaporación de la salmuera. Se puede lograr una purificación secundaria de la salmuera mediante el intercambio de iones.

Para la producción de clorato de potasio, la purificación de cloruro de potasio se lleva a cabo utilizando los mismos métodos que para el cloruro de sodio.

7.13.2.3 ELECTROLISIS

El ácido clorhídrico y el dicromato de sodio se añaden a la salmuera purificada para alcanzar las condiciones adecuadas y así promover la formación de clorato de sodio y evitar las reacciones secundarias durante la electrolisis. La salmuera pasa a una serie de celdas de electrolisis y tanques de reacción. Por lo general, la electrolisis se lleva a cabo en un rango controlado de temperatura entre 60 – 80 °C y pH entre 6,0 – 6,5. Las celdas electrolíticas tienen ánodos, realizados en titanio cubiertos con un revestimiento de metal noble, y cátodos hechos por lo general de acero. La formación de gas de hidrógeno tiene lugar en el cátodo, y el cloro se forma en el ánodo. El gas de hidrógeno se separa de la fase líquida y el cloro, debido a las condiciones del pH, permanece en la solución formando ácido clorhídrico e iones de hipoclorito. El licor (la solución de las celdas) circula continuamente entre las celdas y los tanques de reacción. En las celdas y en los tanques de reacción, el clorato de sodio se forma de acuerdo con la siguiente reacción general:



El hidrógeno, procedente de las celdas de electrolisis, contiene impurezas como cloro y oxígeno. Por razones de seguridad se debe controlar el contenido de oxígeno. Se debe eliminar el cloro del hidrógeno antes de utilizarlo o emitirlo a la atmósfera. Esto se lleva a cabo en lavadores con hidróxido de sodio o agentes reductores. Para aplicaciones especiales podría ser necesario eliminar el oxígeno utilizando un reactor catalítico. La energía de calor generada en las celdas disminuye al enfriar el licor circulado. Los licores que proceden de la electrolisis se almacenan en tanques para finalizar la transformación del hipoclorito en clorato. La solución de hidróxido de sodio se añade para controlar el pH. Después de esta fase, en el licor permanecen pequeñas cantidades de hipoclorito de sodio. Para evitar cualquier problema de corrosión antes de las siguientes fases, se puede reducir el hipoclorito a cloruro añadiendo un agente reductor.

7.13.2.4 CRISTALIZACIÓN

El clorato de sodio se recupera de los licores mediante concentración en una unidad de cristalización que utiliza calor y vacío o disminuyendo la temperatura de los licores empleando sistemas de refrigeración después de una fase intermedia de concentración mediante la evaporación en vacío. Los cristales de clorato de sodio se separan y se lavan mediante filtración o centrifugación. El licor madre y el líquido de lavado que contiene cloruro de sodio, clorato de sodio y dicromato de sodio, se reciclan en el circuito principal. El agua purgada de los condensadores barométricos contiene aerosoles y condensado de la unidad de cristalización. Para minimizar esta emisión se utilizan un separador de partículas y otros sistemas.

7.13.2.5 SECADO

Los cristales de clorato de sodio se secan con aire caliente en un secador. Los secadores de lecho fluidizado se utilizan habitualmente a una temperatura del aire de aproximadamente 150 °C. El proceso de secado genera una emisión de partículas de clorato de sodio. Esta emisión se reduce utilizando filtros, lavadores y otros sistemas de lavado.

7.13.2.6 ALMACENAMIENTO

El clorato de sodio se puede almacenar y suministrar en forma de cristales a granel, en bolsas, o, bajo demanda, en forma de solución acuosa.

7.13.3 Consumo actual y niveles de emisión

En esta sección se indican el consumo y los niveles de emisión para el proceso de producción de clorato de sodio.

7.13.3.1 CONSUMO GENERAL Y NIVELES DE EMISIÓN

El proceso de clorato necesita grandes cantidades de electricidad y la energía eléctrica es la aportación principal. Otras aportaciones son esencialmente la sal y el agua (como materia prima), los precipitantes químicos para eliminar impurezas en la salmuera y otras sustancias químicas auxiliares. El gas de hidrógeno se genera como coproducto. El principal contaminante común en todos los procesos de clorato es el material de residuos (sólidos) formado al eliminar las impurezas de la sal o de la salmuera aportada. El volumen de este material residual depende de la pureza de la sal entrante.

El dicromato de sodio se utiliza como aditivo necesario en el proceso. Debido a las características del proceso, el dicromato de sodio se puede emitir en el proceso a través de agua, residuos sólidos y en el producto. El dicromato de sodio contiene Cr(VI) hexavalente, parte del cual se convierte en Cr(III) trivalente durante el proceso de producción.

La Tabla 7.79 ofrece una visión general de las principales entradas y salidas del proceso de producción del clorato de sodio. Estas cifras proceden de distintas fuentes disponibles y hacen referencia a la instalaciones de clorato de sodio en Europa. La tabla no es exhaustiva.

7.13.3.2 ENTRADAS, MATERIA PRIMA Y CONSUMO ENERGÉTICO

7.13.3.2.1 *Cloruro de sodio*

Los diferentes tipos de sal como la sal purificada parcialmente cristalizada al vacío, la sal de roca y la sal marina se utilizan para producir la salmuera para la electrolisis. Las cifras de consumo señaladas en la Tabla 7.79 varían dependiendo del contenido de impurezas en la sal.

Entradas por tonelada de clorato de sodio producido	Intervalo	Comentarios
Materias primas, energía y servicios		
Sal (NaCl)	550 – 580 kg	En teoría 549 kg (NaCl puro, sin pérdidas)
Agua del proceso	0,4 – 2,7 m ³	Agua desmineralizada o condensado
Agua de refrigeración	70 – 400 m ³	
Vapor	100 – 1.000 kg	
Electricidad AC	5.000 – 6.000 kWh	Uso habitual, depende de la densidad actual
Auxiliares		
Dicromato de sodio	0,01 – 0,15 kg	
Emisiones por tonelada de clorato producido	Intervalo	Comentarios
A la atmósfera		
Hidrógeno	9 – 28 kg	Basado en la tasa de utilización de 53 – 85%
Cloro	0,05 – 1 g	
Polvo de clorato	0,3 – 10 g	Expresado en NaClO ₃
Al agua		
Cloruro de sodio	200 – 400 g	Cifra más elevada cuando se utiliza un evaporador de sal
Clorato	10 – 300 g	Expresado en NaClO ₃
Dicromato de sodio	0,1 – 3 g	
Residuos (cantidad dependiendo del contenido de agua)		
Lodo del proceso con cromo	0,1 – 1 kg	El contenido de Cr(VI) y Cr(III) varía
Lodo del proceso sin cromo	0,05 – 2 kg	

Tabla 7.79: Visión general de las entradas y salidas en los procesos de producción del clorato de sodio [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.2.2 Agua

El agua se utiliza en el proceso para:

- enfriamiento – dependiendo de la disponibilidad del agua se utiliza un sistema de enfriamiento de una fase o un sistema de torre de refrigeración;
- procesamiento – el agua del proceso se purifica mediante filtración y pasándola por filtros de intercambio de iones.

7.13.3.2.3 *Energía*

La energía eléctrica y la energía térmica, normalmente vapor, se utilizan en el proceso de producción. Una gran parte de la energía eléctrica se convierte en la entalpía de los productos. El resto se convierte en calor transferido al agua de refrigeración y al aire en el edificio. El calor se puede recuperar parcialmente transfiriéndolo desde el electrolito hasta el sistema de agua caliente o salmuera y posteriormente se utiliza en el cristalizador y en el evaporador de sal (si este último existe). Se necesita calor producido externamente (vapor) como fuerza motriz para los eyectores de vapor y, en cierta medida, como fuente de calor para la cristalización y el secado del clorato de sodio. El hidrógeno producido en la instalación de clorato de sodio se puede utilizar como combustible o como materia prima en la síntesis de sustancias químicas.

La energía eléctrica de corriente continua, necesaria para la electrolisis, se obtiene utilizando transformadores y rectificadores. La densidad de corriente incrementada reduce los costes de capital de una planta, dado que la producción por la capacidad de cada una de las celdas es superior. No obstante, en este caso hay compensaciones. Las densidades de corriente superiores implican un consumo de potencia mayor. El coste de electricidad por unidad es también un factor a la hora de determinar la compensación adecuada entre el coste de capital y el consumo de energía.

En la Tabla 7.80 se indica la energía eléctrica habitual.

	Cifras habituales
Densidad actual (kA/m^2)	1,0 – 3,0
Tensión de la celda (V)	2,6 – 3,6
Empleo de energía eléctrica para la electrolisis (CA kWh por tonelada de clorato de sodio)	4700 – 5200 (depende de la densidad actual)
Empleo de energía eléctrica por otro equipo eléctrico: bombas, compresores, etc. (CA kWh por tonelada de clorato de sodio)	100 – 500
Empleo total de energía (CA kWh por tonelada de clorato de sodio)	5.000 – 6.000 (uso típico, depende de la densidad actual)

Tabla 7.80: Empleo de energía eléctrica en la electrolisis de clorato de sodio [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.2.4 *Sustancias auxiliares*

En la Tabla 7.81 se describe el uso habitual de sustancias auxiliares.

Sustancia	Uso	Consumo kg por tonelada de NaClO₃ producida
Carbonato de sodio Na ₂ CO ₃	Precipitación de iones calcio como carbonato de calcio (CaCO ₃). El magnesio y el hierro también se precipitan.	0,04 – 2
Cloruro de calcio (CaCl ₂)	Precipitación y eliminación de sulfato en el caso de un nivel elevado en salmuera (o como agente antiapelmazante utilizado en el proceso de cristalizaciones en frío)	0 – 0,46
Sales de bario (BaCl ₂)	Precipitación de sulfato en el caso de un nivel elevado de salmuera	Utilizado en ocasiones en vez de cloruro de calcio
Coadyuvante para la filtración	Para ayudar en la filtración de salmuera tratada	Utilizado en ocasiones
Dicromato de sodio (Na ₂ Cr ₂ O ₇)	Añadido al electrolito para minimizar reacciones no deseadas, corrección para mantener el pH y reducir la corrosión de acero	0,01 – 0,15
Hidróxido de sodio (NaOH)	Eliminación de magnesio y metales pesados (fundamentalmente hierro si se utiliza un agente antiapelmazante para el transporte de sal). Utilizado para el control de pH en el circuito de salmuera. Neutralización de lavado de ácido. Regeneración de resinas de intercambio de iones.	15 – 30
Ácido clorhídrico (HCl)	Utilizado para el ajuste del pH de las celdas. Regeneración de resinas de intercambio de iones. Lavado de ácido de las celdas.	15 – 30
Peróxido de hidrógeno H ₂ O ₂ (o hidróxido de amoniaco NH ₄ OH o sulfito de sodio Na ₂ SO ₃ o urea CO(NH ₂) ₂)	Para reducir el hipoclorito en el licor de celda antes de la cristalización.	1 – 3 (*)
Gas de nitrógeno N ₂	Para purgar la instalación (seguridad)	0,4 – 6
(*) De forma alternativa, el consumo de 3,25 kg de NH ₄ OH por tonelada de NaClO ₃ para reducir el hipoclorito y para el sistema de refrigeración utilizado en la unidad de cristalización.		

Tabla 7.81: Consumo y uso de sustancias químicas auxiliares en instalaciones de clorato de sodio [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

7.13.3.3 PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS

Los productos se obtienen más o menos en una proporción fija, independientemente de la tecnología utilizada. Por 1.000 kg de clorato de sodio producidos, se producen 60 kg de hidrógeno [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.3.4 EMISIONES DEL PROCESO DE CLORATO DE SODIO

7.13.3.4.1 *Emisiones a la atmósfera*

Hidrógeno

La cantidad de hidrógeno emitida a la atmósfera depende de las opciones de utilizarlo como combustible o materia prima. Durante los arranques y paradas de la planta siempre se emite algo de hidrógeno.

Cloro

El hidrógeno producido contiene cloro. El excedente de cloro se recupera en lavadores alcalinos utilizando a veces un agente reductor. El cloro que contiene los gases de los tanques de electrolitos y los tanques de ácido clorhídrico se purgan a través de un lavador para recuperar el excedente de cloro.

Polvo

El secador de clorato de sodio y el equipo de transporte se conectan a un lavador o a un filtro para eliminar el polvo.

7.13.3.4.2 *Vertidos al agua*

Agua de enfriamiento

La cantidad de agua de refrigeración no contaminada depende del incremento de la temperatura que se aplica (normalmente 10 – 40 °C).

Aguas residuales del proceso

El condensado del proceso y otros efluentes del proceso que contienen clorato, cloruro y dicromato se recuperan en su mayoría y se devuelven al circuito de salmuera.

7.13.3.4.3 *Residuos sólidos*

Los residuos sólidos se pueden producir en varios puntos del proceso de producción del clorato de sodio. Los residuos se pueden dividir en diversas categorías

dependiendo de la fuente y de la presencia o ausencia de cromo derivado del dicromato de sodio utilizado en el proceso.

Lodos de proceso sin cromo

En la preparación de salmuera y en la sección de almacenamiento, las impurezas sólidas de sal se acumulan en la parte inferior de los tanques de disolución y se eliminan periódicamente. En el tratamiento de salmuera, las impurezas de sal se precipitan utilizando carbonato de sodio y en algunos casos, cloruro de calcio (cloruro de bario) y un coadyuvante para la filtración. El material precipitado se filtra de la salmuera. El lodo sólido contiene fundamentalmente carbonato de calcio, hidróxido de magnesio y sulfato de calcio (sulfato de bario). La cantidad de lodo de filtración de salmuera depende fundamentalmente de la pureza de la sal entrante.

Lodos de proceso con cromo (residuo peligroso)

El material residual descrito en la Sección 3.4.3.1 contiene cromo, en caso de que el cromato que contiene el agua del proceso se utilice en la disolución de sal. Los sólidos se acumulan en la parte inferior de las celdas electrolíticas y en los tanques del proceso en forma de lodo. El lodo se elimina de las celdas durante el mantenimiento previsto. Las celdas electrolíticas se lavan periódicamente utilizando ácido clorhídrico. El ácido residual se filtra y el lodo que contiene hierro y cromo se elimina mediante filtrado. En ocasiones se filtra el licor madre antes de la fase de cristalización. Esto se añade al lodo que contiene cromo.

Otro material residual con cromo (residuo peligroso)

Cartuchos de filtro desechables y filtros de calcetín cuando el licor madre se filtra en varias fases del proceso. Bolsas de papel vacías para el dicromato de sodio.

Otro material residual sin cromo

Cartuchos de filtro desechables y filtros de calcetín del tratamiento de la salmuera que no contiene dicromato. Materiales de embalaje diversos.

7.13.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

Hay varios aspectos que se han de considerar a la hora de determinar las mejores técnicas disponibles en la producción de clorato de sodio. Será necesario centrarse en el bajo consumo energético, la elevada utilización de hidrógeno, la elevada utilización de calor, el sistema de circuito cerrado, las bajas emisiones a la

atmósfera, las aguas superficiales y subterráneas y una cantidad baja de residuos sólidos peligrosos [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

7.13.4.1 BAJO CONSUMO DE ENERGÍA

Descripción

La perspectiva histórica es que el consumo de energía disminuyó a un tercio en poco menos de 100 años. La primera planta de clorato de sodio se creó en 1886 y el consumo de energía alcanzó los 15.000 kWh por tonelada de producto de cristal.

Con la tecnología moderna, el consumo de energía eléctrica es de 5.000 – 6.000 kWh por tonelada de producto de cristal. En una planta de producción, las celdas de clorato funcionan en el intervalo de tensión de la celda de 2,75 – 3,6 V a una eficiencia de corriente media del 95%. El consumo de energía es directamente proporcional a la tensión.

Se utilizan ánodos activados del tipo DSA (dimensionalmente estables). Cuando los ánodos dimensionalmente estables sustituyeron al grafito como material del ánodo, se redujo drásticamente la sobretensión anódica. Para mantener una sobretensión baja durante el funcionamiento, es importante controlar las impurezas ya que pueden cegar la superficie del ánodo y del cátodo o desactivar el ánodo. La purificación eficiente de la salmuera es, por consiguiente, importante aunque genere una cantidad mayor de residuos sólidos. El consumo energético es inversamente proporcional a la eficiencia de la corriente. La razón más importante para reducir la eficiencia de la corriente es la producción de oxígeno que provocará normalmente un contenido del 2 – 2,5% de oxígeno en el hidrógeno. Controlando y optimizando los parámetros del proceso, se puede minimizar la producción de oxígeno.

Otro motivo de la baja eficiencia de la corriente es la reducción de ClO_4^- y ClO_3^- en el cátodo. Estas reacciones se suprime añadiendo dicromato de sodio al electrolito. La concentración de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en el electrolito se sitúa habitualmente dentro del rango de 3 – 5 g/l. Dado que el dicromato de sodio no es recomendable por motivos medioambientales, resulta muy interesante contar con una alternativa que poder añadir al dicromato de sodio. Sin embargo, a pesar de la investigación exhaustiva todavía no se ha podido encontrar una alternativa. En vez de ello, se ha intentado minimizar la salida del proceso y emplear un sistema de circuito cerrado con el que minimizar la salida de cromo (VI) al medio ambiente.

Ventajas medioambientales logradas

Un consumo bajo de energía eléctrica que es posible gracias a la tecnología moderna, que utiliza ánodos activados dimensionalmente estables, reduce de forma

sustancial la cantidad de combustibles fósiles necesarios para la producción de electricidad fuera de la instalación de clorato de sodio y, por ello, contribuye a disminuir las emisiones de productos de combustión (CO_2 , NO_x , SO_x) a la atmósfera.

Efectos cruzados

La purificación eficiente de salmuera es muy importante para el uso eficiente de energía eléctrica. Sin embargo, genera una mayor cantidad de residuos sólidos. No se han constatado desventajas causadas por la implantación de esta técnica.

Datos operativos

Consúltense los datos incluidos en la Sección 7.13.3 y, en especial, la información sobre el consumo de energía eléctrica incluido en la Tabla 7.79 y en la Tabla 7.80. El uso de materiales resistentes a la corrosión en la sección de la electrolisis (por ejemplo el titanio y los fluoroplásticos que también pueden operar a temperatura más elevada), permiten la reducción del consumo energético.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen clorato de sodio (tanto en forma de solución de clorato de sodio y cristal de clorato de sodio).

Economía

No se ha aportado información.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética en el proceso de producción y bajos costes de producción de NaClO_3 .

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], [111, B.V. Tilak y C-P Chen, 1999].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK).

7.13.4.2 UTILIZACIÓN ELEVADA DE HIDRÓGENO

Descripción

El hidrógeno se produce en el proceso junto con el clorato de sodio (véase la Sección 7.13.2.3). Para una eficiencia energética general, es importante utilizar hidrógeno en alto grado. Esto depende de las condiciones locales y de la posibili-

dad de hallar una salida para utilizar el hidrógeno que puede emplearse como fuente de energía o como materia prima para la industria química.

Ventajas medioambientales logradas

Un nivel elevado de utilización de hidrógeno permite una mayor eficiencia energética general del proceso reduciendo, de esta forma, el impacto de la producción de NaClO₃ en el medio ambiente. En concreto, la posibilidad de utilizar hidrógeno fuera de la instalación de clorato de sodio reduce ampliamente la cantidad de combustibles fósiles necesarios para producir la cantidad equivalente de energía o hidrógeno utilizada en la síntesis química. Por el contrario, esto contribuye a reducir las emisiones de los productos de combustión (CO₂, NO_x, SO_x) a la atmósfera.

Efectos cruzados

Durante los arranques y paradas de la planta siempre se emite algo de hidrógeno. El hidrógeno es un gas extremadamente inflamable y explosivo (tiene un amplio rango de límites de explosión mezclado con aire). El hidrógeno se contamina con cloro y oxígeno y, por consiguiente, se debe purificar antes de utilizarlo.

Datos operativos

Consúltense los datos incluidos en la Sección 7.13.3 y la Figura 7.39. En todas las aplicaciones de hidrógeno así como en su emisión a la atmósfera, es esencial efectuar un lavado para garantizar que el cloro se elimina de forma eficiente del gas. Para otras aplicaciones puede ser necesario eliminar el oxígeno en un reactor catalítico.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen clorato de sodio y, en especial, a las instalaciones de NaClO₃ que suministran hidrógeno a otros usuarios situados en las proximidades.

Economía

No se han aportado datos detallados, en concreto, en materia de costes para purificar el hidrógeno gaseoso.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia en el proceso de producción y bajos costes de producción de NaClO₃, entre otras cosas, por las ventas del subproducto de hidrógeno generado en la planta de clorato de sodio.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información con respecto a la planta de NaClO₃ (en especial, la planta que suministra hidrógeno a otros usuarios).

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK).

7.13.4.3 UTILIZACIÓN ELEVADA DEL CALOR SECUNDARIO

Descripción

El calor generado en el proceso corresponde a cerca del 50% del consumo de energía. Para un proceso eficiente de clorato de sodio, es importante recuperar de forma eficiente la energía secundaria. El calor se transfiere al sistema de agua caliente o de salmuera, y el calor se puede utilizar bien internamente en el proceso para la cristalización y para la evaporación de sal, o externamente.

Ventajas medioambientales logradas

La utilización elevada del calor secundario mejora la eficiencia general del proceso y contribuye directa e indirectamente a la reducción del impacto en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implantación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados a excepción de la información incluida en el párrafo “Descripción” más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable, en mayor o menor medida, a las instalaciones que producen clorato de sodio (en forma de solución de clorato de sodio y de cristal de clorato de sodio).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética general en el proceso de producción y bajos costes de producción de NaClO₃.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Consúltese también el BREF sobre la Industria de los cloroálcalis (CAK).

7.13.4.4 ELEVADO NIVEL DE RECICLADO

Descripción

Para minimizar la salida de clorato y cromo (VI) al medio ambiente, se tiende a trabajar con un sistema de circuito cerrado. En un principio, el nivel de recirculación aumentó considerablemente utilizando la cristalización de clorato de sodio en vez de remesas de electrolitos. Actualmente se puede obtener un elevado nivel de recirculación.

Es importante controlar el consumo de dicromato, dado que así se mide el nivel de recirculación en el sistema del proceso de circuito cerrado. El dicromato de sodio se utiliza como un aditivo necesario en el proceso. Debido a las características del proceso, el dicromato de sodio se puede emitir desde el proceso a través del agua, los residuos sólidos y en el producto. El dicromato de sodio contiene Cr(VI) hexavalente, parte del cual se convierte en Cr(III) trivalente durante el proceso de producción. En un sistema con un elevado nivel de recirculación también es importante controlar la formación de concentraciones de impurezas en el electrolito manteniendo una baja aportación y una salida controlada de impurezas del sistema.

Un ejemplo es la filtración del electrolito para eliminar los sólidos del proceso. La deshidratación eficiente y el lavado de los cristales de clorato de sodio son importantes para mantener baja la salida de cromo con el producto. En un sistema de circuito cerrado el objetivo es reciclar de nuevo en el proceso de clorato de sodio los líquidos que contienen clorato y cromo(VI). También es importante recuperar los líquidos cáusticos del lavador.

Ventajas medioambientales logradas

Para minimizar la salida de clorato y cromo (VI) al medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha presentado información detallada.

Datos operativos

Véase la Sección 7.13.3 y la información incluida en el párrafo “Descripción” más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen clorato de sodio (en forma de solución de clorato de sodio y de cristal de clorato de sodio).

Economía

No se han aportado datos detallados, en concreto en lo que respecta a los beneficios de los costes derivados de la aplicación de un elevado nivel de recirculación del electrolito.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y del material general en el proceso de producción, un menor coste de producción de NaClO₃ y la protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK).

7.13.4.5 BAJAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA, AGUA SUPERFICIAL Y AGUA SUBTERRÁNEA

7.13.4.5.1 *Bajas emisiones a la atmósfera*

Descripción

Tal y como se indica en la Sección 7.13.4.2, para mantener bajas las emisiones de hidrógeno a la atmósfera es importante mantener un elevado nivel de utilización de hidrógeno. Esto depende de las condiciones locales y de la posibilidad de encontrar una salida para utilizar el hidrógeno. Tanto el hidrógeno como los gases de los tanques ventilados contienen cloro. La emisión de cloro se mantiene baja aplicando lavadores cáusticos y utilizando posiblemente agentes reductores.

El polvo de clorato de sodio se genera por la manipulación del producto de cristal, por ejemplo, desde el secador, desde el equipo de transporte y desde los silos. Es importante garantizar la recogida y la eliminación eficiente de polvo de clorato de sodio de la atmósfera. En caso de emitirse, tendrá un efecto negativo en la vegetación. El polvo de clorato de sodio se elimina de la atmósfera utilizando lavadores y filtros.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de emisiones de hidrógeno, cloro y polvo de la producción de NaClO₃, en especial, mediante el lavado eficiente de gases que contienen cloro y la eliminación eficiente de polvo por la manipulación del cristal de clorato.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.13.3 y la información incluida en el párrafo “Descripción” más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen clorato de sodio (en forma de solución de clorato de sodio y de cristal de clorato de sodio).

Economía

No se han aportado datos detallados, en especial, con respecto a los beneficios de los costes derivados por la aplicación del lavado de cloro con la solución de sosa cáustica.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK) y el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW).

7.13.3.4.5.2 *Bajas emisiones al agua superficial y al agua subterránea*

Descripción

El condensado del sistema de vacío del cristalizador de clorato puede ser una fuente de vertidos al agua. Esto se soluciona con condensadores indirectos y con el reciclado del condensado al proceso. Otra fuente de vertidos al agua puede provenir de la filtración de los refrigeradores del proceso. Se pueden evitar las emisiones si se utiliza un sistema de recirculación de agua caliente con un elevado nivel de recirculación y un programa de control eficiente para indicar las fugas.

Para mantener bajas las emisiones de clorato y cromo (VI) al agua, es esencial aplicar los sistemas de recogida y reciclado de líquidos que contienen clorato y cromo (VI) en el proceso de clorato de sodio. Los suelos sellados y los sistemas de foso son importantes para reciclar líquidos pero también para evitar la contaminación subterránea.

Ventajas medioambientales logradas

La reducción de las emisiones de clorato de sodio y cromo (VI) al agua.

Efectos cruzados

No se han aportado datos.

Datos operativos

El proceso de condensado y otros efluentes del proceso que contienen clorato, cloruro y dicromato se recuperan en gran parte y se devuelven al circuito de salmuera. Véase la Sección 7.13.3 y la información incluida en el párrafo “Descripción” más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen clorato de sodio (en forma de solución de clorato de sodio y de cristal de clorato de sodio).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK) y el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW).

7.13.4.6 BAJA CANTIDAD DE RESIDUOS PELIGROSOS

Descripción

El principal contaminante, común en todos los procesos de clorato, es el material de residuos (sólidos) que se genera al eliminar las impurezas de la sal o de la salmuera aportada. El volumen de este material residual depende de la pureza de la sal entrante. Es importante garantizar una admisión baja de impurezas mediante un sistema de purificación de salmuera que funcione en perfectas condiciones. A fin de reducir la cantidad de residuos peligrosos, resulta especialmente beneficioso rebajar las impurezas en la salmuera antes de mezclarla con líquidos que contienen dicromato. La cantidad de residuos depende de la calidad de la sal. La sal al vacío genera una cantidad sin importancia de residuos sólidos que se compone fundamentalmente de impurezas precipitadas como calcio y magnesio y, en algunos casos, también sulfato. La sal de roca y la sal marina generan más residuos.

Sin embargo, además de ocuparse de la entrada de impurezas, es necesario eliminar algunos sólidos derivados de la corrosión y la formación de cromo (III).

También necesitan tratarse como residuos peligrosos los cartuchos de filtro y los filtros de calcetín, cuando el licor madre se filtra en varias etapas del proceso, y las bolsas de papel vacías para el dicromato de sodio. Es importante eliminar residuos peligrosos de forma responsable de acuerdo con las normas y las alternativas locales. Además, los residuos se pueden tratar antes de su eliminación.

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de la eliminación de residuos (lodos de proceso sin cromo) y residuos peligrosos (lodos de proceso con cromo) y otros materiales contaminados con cromo.

Efectos cruzados

No se han aportado datos detallados.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.13.3 y la información incluida en el párrafo “Descripción” más arriba.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen clorato de sodio (en forma de solución de clorato de sodio y de cristal de clorato de sodio).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

No se ha aportado información.

Documentación de referencia

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Véase también el BREF sobre la Industria de los Cloroálcalis (CAK) y el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW).

7.13.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de clorato de sodio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

El clorato de sodio se produce en la UE mediante la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de sodio utilizando corriente continua. El proceso continuo requiere mucha energía pero ofrece ciertas posibilidades para la utilización de calor secundario. El hidrógeno como subproducto se puede utilizar como combustible o materia prima en otros procesos.

Además de los sistemas de gestión dedicados a reducir los riesgos de la salud, la higiene y el medio ambiente en el funcionamiento de instalaciones de clorato de sodio, las siguientes medidas son MTD para la producción de clorato de sodio.

Para la producción de clorato de sodio, una MTD debe:

1. Utilizar los ánodos más modernos, controlar el proceso de purificación de salmuera y optimizar otros parámetros clave del proceso para mantener una elevada eficiencia energética general del proceso. Esto genera un consumo de energía eléctrica en el intervalo de 5 a 6 MWh por tonelada de producto de cristal NaClO₃ (véanse las Secciones 7.13.2, 7.13.3.2.3 y 7.13.4.1).
2. Utilizar materiales resistentes a la corrosión (p. ej. titanio y fluoroplásticos) en la sección de electrolisis para permitir que el proceso operativo se efectúe a temperaturas más elevadas, lo que obliga a un consumo energético menor para la producción de NaClO₃ (véase la Sección 7.13.4.1).
3. Purificar y utilizar el hidrógeno como subproducto a un nivel elevado, preferentemente a un nivel superior a la tasa de utilización operativa general del 53 – 85% (véanse las Secciones 7.13.3.1, 7.13.3.3, 7.13.3.4.1 y 7.13.4.2).
4. Utilizar de forma eficiente la energía secundaria disponible en el proceso transfiriendo el calor a un sistema de agua caliente o de salmuera y utilizando este calor a posteriori, bien internamente en las fases de cristalización y evaporación del clorato de sodio o externamente en otras actividades (véase la Sección 7.13.4.3).
5. Reducir las emisiones de cloro a la atmósfera en 0,05 – 1 g Cl₂ por tonelada de NaClO₃ producida utilizando el lavado alcalino de gases que contienen cloro (el hidrógeno como subproducto y los gases residuales del electrolito ventilado y de los tanques de ácido clorhídrico) – véanse las Secciones 7.13.3.1 y 7.13.4.5.1.
6. Reducir las emisiones de polvo de clorato provenientes del secado y la manipulación del cristal de sodio a 0,3 – 10 g de NaClO₃ por tonelada de clorato de sodio producido utilizando una combinación de técnicas de reducción de polvo (filtros, lavadores) – véase la Sección 7.13.4.5.1.

7. Mantener un elevado nivel de reciclado del clorato y de los licores que contienen cromato dentro del proceso utilizando un sistema de circuito cerrado para minimizar la salida de clorato y cromo (VI) hexavalente al medio acuático. La deshidratación y el lavado eficiente de los cristales de clorato de sodio permite mantener en niveles bajos la salida de cromo con el producto (véase la Sección 7.13.4.4).
8. Reducir las emisiones de clorato y cromato al agua superficial utilizando condensadores indirectos, lo que permite reciclar los condensados en el proceso, así como suelos sellados y los sistemas de foso para evitar la contaminación subterránea (véase la Sección 7.13.4.5.2).
9. Minimizar la eliminación de residuos peligrosos (lodos de proceso que contienen cromo y otros materiales contaminados con cromo) y, en caso de que se demande localmente, tratar los residuos peligrosos antes de su eliminación al suelo (véase la Sección 7.13.4.6).

7.14 Perborato de sodio

7.14.1 Información general

7.14.1.1 INTRODUCCIÓN

El perborato de sodio, más exactamente el peroxoborato de sodio, se presenta en forma de hexahidrato, tetrahidrato y anhidro. La más importante de todas ellas es el hexahidrato – comercialmente conocido como perborato de sodio tetrahidratado $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [48, W. Buchner et al, 1989].

En el año 1907, en Alemania, el perborato de sodio comenzó a acaparar importancia en la industria donde se empleaba como polvo de lavandería. El laborioso proceso de blanqueado con el sol que había sido muy común hasta la fecha [13, EIPPCB, 2000] se volvió obsoleto. El perborato de sodio es el agente blanqueador más importante utilizado en polvos de detergentes sólidos. Se trata de una sal sólida disponible fundamentalmente en forma de tetrahidrato aunque también se puede utilizar el monohidrato [6, CEFIC, 2002].

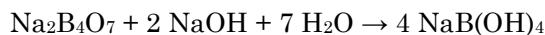
El perborato de sodio anhidro (oxoborato) no es un agente blanqueador, pero su capacidad de liberar oxígeno gaseoso tras el contacto con el agua permite que se pueda utilizar como agente desintegrador en forma de pastilla.

La capacidad de producción del perborato de sodio en 1992 alcanzó las 900.000 toneladas anuales (en forma de tetrahidrato). Dado que más del 80% del perbo-

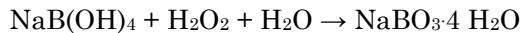
rato mundial se consume en Europa, la mayoría de los productores también se localizan allí [13, EIPPCB, 2000].

Desde que el peróxido de hidrógeno comenzó a estar disponible a escala industrial, el producto se obtiene principalmente mediante un proceso continuo de cristalización.

El mineral de boro (hoy en día, tincal o bórax básicamente) se disuelve primero por una reacción con hidróxido de sodio a temperaturas de 60 – 90 °C, lo que provoca una solución de metaborato de sodio (NaBO_2). [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. Durante este paso, se precipitan los hidróxidos de metales pesados:



Una vez clarificada la solución de metaborato (por ejemplo mediante centrifugación), se pone en contacto con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, lo que causa la precipitación de los cristales de perborato de sodio tetrahidratado ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$):



Los cristales se separan del licor madre, se secan con aire a una temperatura moderada y se transportan. Los cristales de perborato de sodio tetrahidratado también se pueden enviar a un secador por chorro de aire operado a una temperatura superior, donde el tetrahidrato se deshidrata en perborato de sodio monohidratado ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que es también un producto comercial. Tras la separación sólido/líquido, el licor madre se envía normalmente al recipiente de reposición del metaborato.

Las emisiones de polvo a la atmósfera proceden básicamente del secado, y en menor medida, de la manipulación de sólidos. Los vertidos al agua incluyen la extracción del excedente de agua del licor madre a partir de la cristalización del perborato. La generación de residuos no es significativa con minerales como el bórax, pero es muy evidente con minerales ricos en materiales inertes como el tincal [6, CEFIC, 2002].

El perborato de sodio monohidratado se obtiene por la deshidratación de perborato de sodio tetrahidratado:



Esta reacción normalmente se lleva a cabo mediante el contacto continuo con aire caliente en secadores de lecho fluidizado o en cintas transportadoras vibrantes.

Para evitar la aglomeración del lecho del producto, la temperatura del aire de alimentación se incrementa de 80 a 160 °C zona por zona. Antes de salir de la zona de secado, el monohidrato se enfriá con aire frío.

En cambio, el perborato de sodio anhidro (oxoborato) se produce eliminando íntegramente el agua de cristalización del perborato de sodio monohidratado o tetrahidratado. La deshidratación se realiza en el equipo de lecho fluidizado a una temperatura ambiente de 120 – 160 °C [13, EIPPCB, 2000].

7.14.1.2 HISTORIA DE LA PRODUCCIÓN

La primera producción industrial del perborato de sodio a principios del siglo XX también marca el comienzo de la producción de los detergentes en polvo denominados “de alto rendimiento” para su uso entre los consumidores [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

La industria comenzó con un proceso químico húmedo con concentrados de boro, peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio utilizados como materias primas. Sin embargo, parte de esta industria enseguida se pasó al proceso electrolítico debido a la disponibilidad limitada de peróxido de hidrógeno. En los años cincuenta, cuando el H_2O_2 estaba disponible en grandes cantidades por el “proceso de la antraquinona”, todos los productores de perborato de sodio se pasaron gradualmente al proceso químico húmedo que presentaba claras ventajas en cuanto a todos los parámetros relevantes (técnico, económico y medioambiental).

7.14.1.3 PROCESO DE PRODUCCIÓN

El proceso químico húmedo comienza con la formación de una solución de metaborato del pentahidrato de bórax e hidróxido de sodio. En un segundo paso, la solución de metaborato reacciona con peróxido de hidrógeno para formar perborato de sodio. El perborato de sodio forma cristales que se separan del licor madre y se secan en el producto básico final de perborato de sodio tetrahidratado. El perborato de sodio tetrahidratado se puede convertir en monohidrato mediante un nuevo secado.

7.14.1.4 APLICACIONES EN SECTORES INDUSTRIALES

El perborato de sodio se utiliza como componente blanqueador en polvos y pastillas de detergente o lavavajillas, así como en limpiadores dentales y cosmética. Basándose en el informe provisional de la evaluación de riesgos del perborato, los porcentajes de uso del perborato de sodio se indican en la Tabla 7.82. Estos porcentajes no han cambiado significativamente en los últimos años.

Uso	Porcentaje utilizado
Procesamiento (ayuda de polimerización en selladores de polisulfuro)	<1
Detergentes de lavandería (polvos de alta producción)	aprox. 96
Agentes para lavavajillas (lavavajillas automáticos)	aprox. 3
Agentes blanqueadores (limpiadores de dentadura, quita-manchas, sales reguladoras para el blanqueado de tejidos)	<1

Tabla 7.82: Aplicaciones del perborato de sodio en sectores industriales [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

7.14.1.5 CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN

La capacidad de producción en la Unión Europea, incluyendo los nuevos Estados miembros, alcanzó cerca de 400 kt de PBS4 en el año 2003.

En 2006, sólo había una planta de producción en los siguientes países: Austria, Bélgica, Alemania, Polonia, Eslovenia y España.

Dado que se han cerrado las instalaciones de perborato de sodio en Rheinfelden, Alemania [44, UBA - Alemania, 2001] y en Torrelavega, España [53, EIPPCB, 2004], las instalaciones de referencia que se indican en la Sección 7.14.4 son la planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania, y la planta de perborato de sodio en Althofen, Austria [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.1.6 ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS

El perborato de sodio ha sido durante décadas el componente blanqueador elegido en la industria de los detergentes. En la actualidad está experimentando un descenso muy significativo en su consumo debido al cambio en la formulación utilizada en la industria de detergentes.

7.14.2 Procesos industriales empleados

7.14.2.1 QUÍMICA DEL PROCESO

El perborato de sodio tetrahidratado se produce en un proceso de dos pasos: en primer lugar la formación de metaborato de sodio a partir del pentahidrato de bórax y del hidróxido de sodio y, a continuación, la reacción de metaborato de sodio con peróxido de hidrógeno que forma perborato de sodio de acuerdo con las ecuaciones de reacción (1) y (2):



La deshidratación del perborato de sodio tetrahidratado se forma de acuerdo con la ecuación (2) y la generación de perborato de sodio monohidratado se produce según la siguiente ecuación de reacción (3):



7.14.2.2 PROCESO DE PRODUCCIÓN

7.14.2.2.1 *Producción de perborato de sodio tetrahidratado*

En la Figura 7.40 se muestra el proceso habitual de producción del perborato tetrahidratado.

El boro que contiene pentahidrato de bórax, como materia prima, se alimenta desde el silo de almacenamiento al recipiente de preparación de la solución de metaborato de sodio. Una vez que se añade hidróxido de sodio, el pentahidrato de bórax se disuelve en el licor madre recuperado procedente del sector de separación del cristal y se produce una solución concentrada de metaborato de sodio (véase la ecuación de reacción 1). Esta fase del proceso se puede operar de forma continua o discontinua. En caso necesario, se puede añadir de nuevo hidróxido de sodio o pentahidrato de bórax para incrementar el coeficiente de conversión.

La solución de metaborato puede contener una baja cantidad de insolubles que, en algunos casos, se eliminan parcialmente mediante decantación o filtración. En algunos casos, se utilizan coadyuvantes de floculación para mejorar la separación de insolubles. Debido a la elevada calidad de la materia prima utilizada actualmente, el volumen de filtración de los residuos es casi nulo en esta fase del proceso.

La solución de metaborato de sodio desciende a una temperatura de 30 a 60 °C mediante diversas técnicas, tales como el enfriamiento por vacío o enfriamiento indirecto con un líquido refrigerante.

En el cristalizador en vacío o el cristalizador de refrigeración, la solución de metaborato de sodio se convierte en perborato de sodio tetrahidratado añadiendo una solución de peróxido de hidrógeno con una concentración aproximada del 40% a temperaturas de reacción entre 5 y 40 °C.

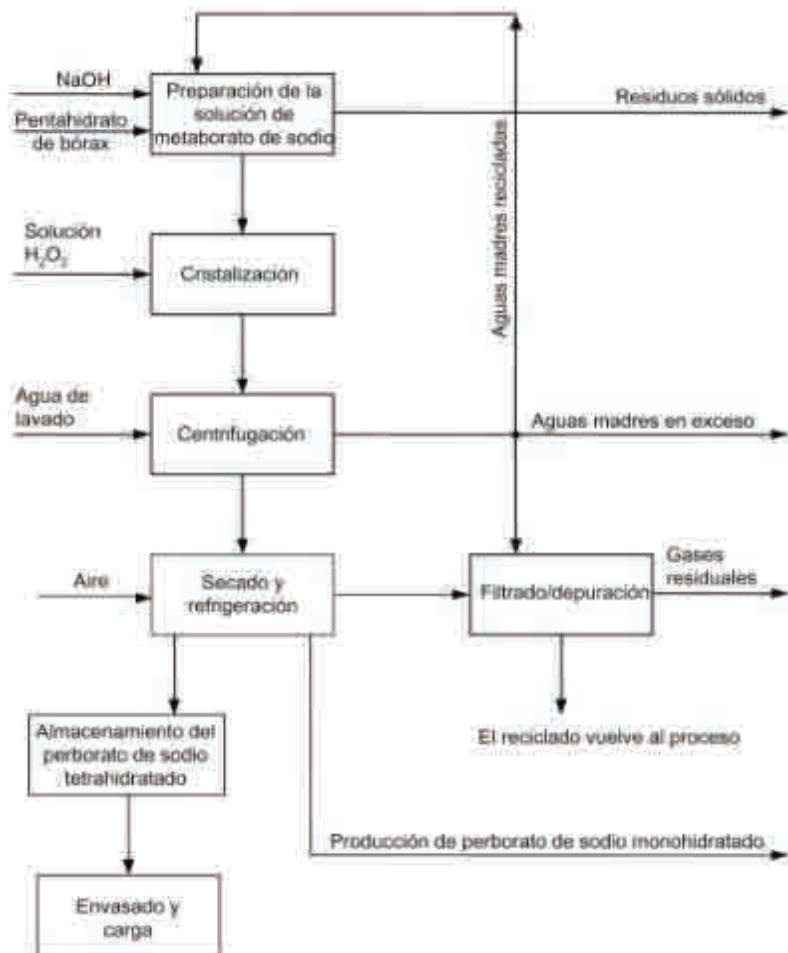


Figura 7.40: Diagrama de flujo que muestra la producción de perborato de sodio tetrahidratado

[63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

Además de las principales materias primas, hay también una serie de materiales auxiliares que se pueden añadir al proceso gracias a sus diferentes atributos como, por ejemplo, la estabilización del perborato de sodio producido. Se espera que todos estos materiales tengan un impacto medioambiental mínimo.

El vacío necesario para el enfriador por vacío y el cristalizador se genera en una instalación de vacío que consta de bombas de vacío y/o inyectores de vapor y condensador(es). Si se utiliza la técnica de cristalización por enfriamiento, se aplican distintos refrigerantes.

Los cristales de perborato de sodio tetrahidratado precipitado se separan del licor madre en centrifugadoras. El licor madre se recoge en recipientes de almacenamiento y se recicla en el proceso. El excedente de licor madre se vierte en el sistema de alcantarillado. En los lavadores de gas residual se utiliza un flujo parcial del licor madre para reducir el polvo en el aire procedente de las secciones de secado y de refrigeración.

El perborato de sodio separado, con una humedad residual de aproximadamente 4 – 8%, se transporta a la sección de secado para la eliminación de la humedad residual. Los secaderos utilizados son del tipo rotatorios o de lecho fluidizado. El aire de secado se puede calentar con vapor, energía eléctrica o gas.

Antes de que se vierta a la atmósfera, el gas residual del secador pasa a través de un lavador por vía húmeda o un filtro de mangas. El lavador por vía húmeda se opera con el licor madre que se recicla en el proceso. Los finos recogidos del filtro de mangas se reciclan también en el proceso.

En caso dado, el perborato de sodio tetrahidratado seco se enfriá con aire enfriado y filtrado en un enfriador de lecho fluidizado. El gas residual del enfriador se limpia con un lavador de gas residual o filtro de mangas.

Dado el caso, el perborato de sodio tetrahidratado se tamiza para eliminar los finos y las partículas gruesas antes de ser almacenado.

7.14.2.2.2 Producción de perborato de sodio monohidratado

La producción de perborato de sodio monohidratado, basada en el perborato de sodio tetrahidratado, se muestra en un diagrama de flujo en la Figura 7.41. El perborato de sodio tetrahidratado se alimenta en secaderos de lecho fluidizado en donde el agua de hidratación se elimina para formar perborato de sodio monohidratado (véase la ecuación de reacción 3).

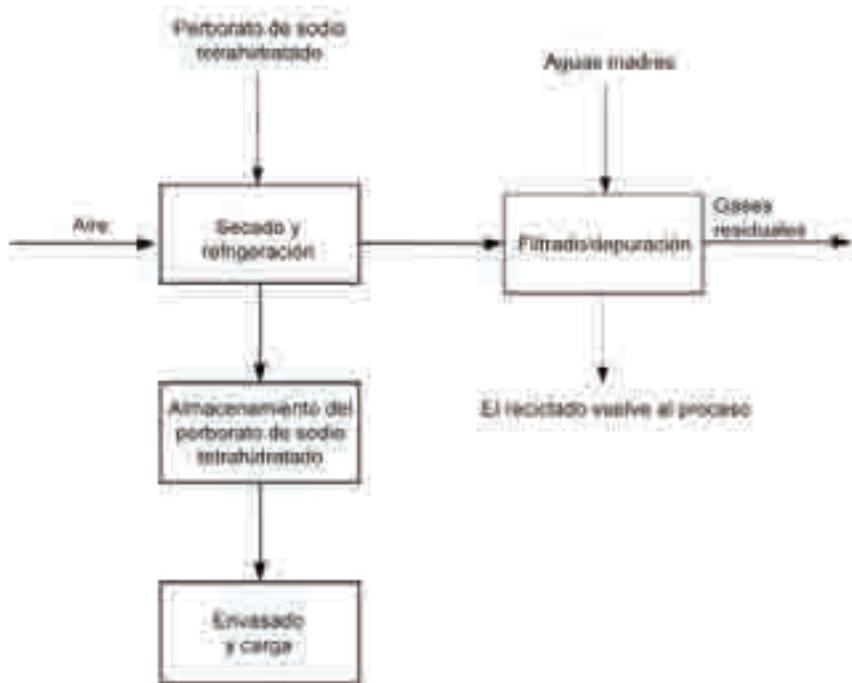


Figura 7.41: Diagrama de flujo que muestra la producción de perborato de sodio monohidratado

[63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

Se puede operar este proceso de forma continua o discontinua. El aire de secado caliente necesario se puede generar en calentadores de aire con vapor o gas.

Posteriormente, el producto caliente se enfriá a aproximadamente 25 – 35 °C en enfriadores de lecho fluidizado. El aire frío necesario se genera en un enfriador mediante un refrigerante.

Dado el caso, el perborato de sodio tetrahidratado se tamiza para eliminar los finos y las partículas gruesas antes de ser almacenado.

El polvo que contiene gas residual de los secadores y enfriadores de perborato de sodio monohidratado pasa a través de lavadores por vía húmeda o filtros de mangas antes de emitirse a la atmósfera. El lavador por vía húmeda se opera

con el licor madre y este licor madre usado se recicla en el proceso. Si se utiliza un filtro de mangas, los finos recogidos se reciclan de nuevo en el proceso.

7.14.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.14.3.1 MATERIAS PRIMAS

La lista que se ofrece a continuación proporciona las principales materias primas utilizadas en la producción de perborato de sodio tetrahidratado/monohidrato:

- pentahidrato de bórax
- hidróxido de sodio
- peróxido de hidrógeno.

El pentahidrato de bórax y el hidróxido de sodio se utilizan para la preparación de una solución de metaborato de sodio. En la fase de cristalización, la solución obtenida se mezcla con peróxido de hidrógeno para formar una suspensión de perborato de sodio tetrahidratado.

El mineral con el que se produce el pentahidrato de bórax se extrae fundamentalmente en EE.UU. y Turquía. El mineral se purifica y se cristaliza para obtener el pentahidrato de bórax que contiene un nivel mínimo de impurezas.

La solución de hidróxido de sodio (habitualmente una concentración del 50%) se produce mediante procesos electrolíticos.

El peróxido de hidrógeno se produce mediante el proceso de antraquinona.

La Tabla 7.83 muestra el consumo de las principales materias primas por tonelada de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4):

PBS4	Unidades	Consumo min./máx.
Pentahidrato de bórax (expresado como tal)	kg/t PBS4	470/520
Peróxido de hidrógeno (expresado en H ₂ O ₂ al 100%)	kg/t PBS4	220/250
Hidróxido de sodio (expresado en NaOH al 100%)	kg/t PBS4	130/150

Tabla 7.83: Principales materias primas utilizadas en la producción de perborato de sodio tetrahidratado [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

7.14.3.2 SERVICIOS GENERALES

7.14.3.2.1 *Vapor*

En la producción de perborato de sodio, el vapor es un medio de transferencia de energía importante que se genera en las calderas.

El vapor se utiliza para calentar el licor madre durante la preparación de metaborato de sodio, para hervir los cristalizadores (para limpiar los serpentines de refrigeración), para producir vacío y para calentar el aire que se utiliza en el secado de perborato de sodio tetrahidratado y monohidratado.

7.14.3.2.2 *Fluidos refrigerantes*

Algunas etapas en la producción de perborato de sodio tetrahidratado requieren enfriamiento. El enfriamiento se necesita fundamentalmente en el proceso de cristalización (para eliminar el calor de la reacción) y, en menor medida, para enfriar la solución de metaborato de sodio y el aire en el proceso de secado/enfriamiento. El agua se utiliza normalmente como fluido refrigerante. En un sistema de refrigeración de circuito cerrado, se puede utilizar otro fluido refrigerante como, por ejemplo, una mezcla de glicol y agua o una solución de salmuera. En el sistema de refrigeración cerrado se requiere el uso de torres de refrigeración o de unidades de refrigeración. Con otros sistemas de refrigeración abiertos, se emplea agua fresca de distintas fuentes que, a continuación, se vierte al sistema de alcantarillado.

7.14.3.2.3 *Energía eléctrica*

Se precisa de energía eléctrica para operar las distintas etapas del proceso tales como unidades de refrigeración, bombas, centrifugadoras, ventiladores, calefacción, etc.

7.14.3.2.4 *Gas natural*

También se puede utilizar el gas natural para calentar el aire que se utiliza en el secado de perborato de sodio tetrahidratado y monohidratado.

7.14.3.2.5 *Consumo total de energía*

El consumo total de energía en la producción de perborato de sodio tetrahidratado llega hasta 3,7 GJ/t y en la producción de perborato de sodio monohidratado llega hasta 9,4 GJ/t de PBS4 equivalente.

No obstante, cabe señalar [85, EIPPCB, 2004-2005] que estos niveles máximos de consumo de energía están ligados a emisiones de boro muy inferiores al nivel máximo de emisiones de boro al agua de hasta 5 kg B/t de perborato de sodio tetrahidratado producido, tal y como se indica en la Sección 7.14.3.3.2 más abajo.

Existe una relación entre los vertidos de boro al agua y el consumo de energía y, por consiguiente, existen dos opciones alternativas para la producción de PBS4 y PBS1:

- opción A (elevado consumo de energía – emisión baja de boro al agua). En esta opción, que es ilustrativa en el caso de emisiones de boro inferiores a 0,35 kg B/t de PBS4, la instalación se puede operar para la producción de PBS4 con un consumo total de energía inferior a 3,7 GJ/t de PBS4, y para la producción de PBS1 con un consumo total de energía inferior a 9,4 GJ/t de PBS4 equivalente
- opción B (bajo consumo de energía – emisión elevada de boro al agua). En esta opción, que es ilustrativa en el caso de las emisiones de boro inferiores a 5 kg B/t de PBS4, la instalación se puede operar para la producción de PBS4 con un consumo total de energía inferior a 1,5 GJ/t de PBS4, y para la producción de PBS1 con un consumo total de energía inferior a 4 GJ/t de PBS4 equivalente.

Por ello, si se parte del mineral de boro (asumiendo unos vertidos de boro al agua según las opciones analizadas más arriba) el consumo de energía general en la producción de perborato de sodio tetrahidratado se puede situar dentro del rango de <1,5 – 3,7 GJ/t de PBS4, y si va seguido de la producción de perborato de sodio monohidratado, dentro del rango de <4,0 – 9,4 GJ/t de PBS4 equivalente. Los extremos inferiores en estos rangos hacen referencia a los vertidos de boro al agua más altos (<5 kg B/t de PBS4) y los extremos superiores están relacionados con los vertidos de boro al agua más bajos (<0,35 kg B/t de PBS4).

Por consiguiente, cabe señalar que en las opciones extremas señaladas arriba (vertidos de boro al agua de <5 kg B/t de PBS4 o <0,35 kg B/t de PBS4), el consumo de energía para convertir PBS4 a PBS1 se sitúa dentro del rango de <2,5 – 5,7 GJ/t de PBS4 equivalente, que se traduce en un consumo de energía dentro del intervalo de <4,0 – 9,1 GJ/t de producto de PBS1.

Dependiendo de la situación local, se puede elegir entre dos alternativas para la producción de PBS4 y PBS1. Las opciones A y B son las más extremas pero hay otras posibilidades operativas entre las mismas.

7.14.3.3 EMISIONES

7.14.3.3.1 *Emisiones de polvo*

Las emisiones de polvo se producen fundamentalmente en el proceso de secado del perborato de sodio tetrahidratado y monohidratado. El aire de escape de los secadores se limpia mediante filtros de mangas o lavadores por vía húmeda. De este modo, el contenido de polvo en el aire que se emite a la atmósfera se reduce significativamente. Además, los filtros o lavadores se utilizan para reducir el polvo durante el transporte, el embalaje y la carga.

El nivel de emisiones de polvo es de un máx. de 0,2 kg de polvo/t de perborato de sodio tetrahidratado (basado en la completa conversión a perborato de sodio monohidratado). No obstante, se han constatado emisiones de polvo entre 0,03 – 0,1 kg de polvo/t de perborato de sodio tetrahidratado [44, UBA - Alemania, 2001], con valores medios de media hora de concentraciones de polvo en el aire de salida de 5 – 20 mg/m³ del secado y enfriamiento del perborato de sodio tetrahidratado y monohidratado.

Se ha observado que en la instalación austriaca, combinando ciclones y un lavador para la producción de PBS4 y combinando ciclones y filtros de mangas para la producción de PBS1, se logran emisiones de polvo de perborato de sodio por debajo de 5 mg/Nm³ [85, EIPPCB, 2004-2005].

No obstante, la industria de PBS considera que con técnicas tales como los filtros de mangas o los lavadores por vía húmeda, el valor de las emisiones de polvo alcanzable se sitúa por debajo de 20 mg/Nm³ de aire [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.3.3.2 *Vertidos al agua*

La fuente de los vertidos al agua es el excedente de licor madre proveniente de la fase de centrifugación y del agua de limpieza. Una parte importante del licor madre se recicla mientras que una parte del mismo se neutraliza y se vierte al sistema de alcantarillado. El licor madre contiene pequeñas cantidades de metaborato de sodio.

El agua de refrigeración de un sistema abierto o cerrado se vierte junto con el licor madre neutralizado.

Las emisiones de boro al agua alcanzan hasta 5 kg de boro/t producida de perborato de sodio tetrahidratado. Sin embargo, se han constatado emisiones de boro al agua de entre 13 – 17 g/t de perborato de sodio tetrahidratado en la planta de

perborato de sodio en Rheinfelden, Alemania [44, UBA - Alemania, 2001]. Tal y como se indica más arriba, esta instalación está cerrada.

Cabe señalar que, de acuerdo con la Orden Ministerial austriaca sobre sustancias químicas inorgánicas, (relativa también a la planta de perborato de sodio de referencia en Althofen, Austria), el límite los vertidos de boro al agua se establece en 0,35 kg de B/t de la capacidad instalada calculada como PBS4 [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

El uso de materias primas puras, tal y como especifica en la Sección 7.14.3.1 y las técnicas descritas en la Sección 7.14.4.1 y utilizadas en las fases del proceso para la disolución, cristalización, centrifugación y secado, son las principales técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD para la producción de perborato de sodio. La industria ha seleccionado y desarrollado las técnicas a lo largo de muchos años en múltiples ubicaciones, con lo que se han logrado procesos más desarrollados con resultados similares. Se han realizado otras mejoras, especialmente con respecto al medio ambiente, cuyo fin ha sido ajustar aún más los procesos. Se espera que estas mejoras permitan cambios marginales en las emisiones [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.1 MATERIAS PRIMAS PURAS UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE PERBORATO DE SODIO

Descripción

El tipo y la pureza de la materia prima de boro utilizada tiene una mayor influencia sobre el rendimiento medioambiental de la producción de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4).

Hoy en día, la materia prima de boro utilizada es pentahidrato de bórax. El uso del pentahidrato de bórax tiene, en comparación con otras materias primas que contienen boro (p. ej. boratos de calcio), la ventaja de contar con una buena solubilidad en el agua, lo que evita grandes cantidades de subproductos que se producen al romper minerales de boro que contienen calcio.

Dado que la industria ha pasado a emplear el pentahidrato de bórax como mineral de boro, la cantidad de residuos sólidos procedentes del mineral de boro se ha

reducido hasta niveles mínimos, y, por tanto, también ha disminuido el consumo de energía para esta fase del proceso.

El uso de pentahidrato de bórax con un contenido elevado de B_2O_3 de >46% y, de forma correspondiente, un bajo contenido en agua de cristalización, permite minimizar la producción del excedente de licor madre del proceso de perborato de sodio. En las últimas décadas, el uso de materias primas cada vez más puras que contienen boro con un contenido elevado de materia activa ha llevado a reducir, cada vez más, el impacto medioambiental causado por el proceso de producción del perborato. Otras materias primas, peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio, cuentan con calidades técnicas normalizadas.

Ventajas medioambientales logradas

El uso de materias primas puras (especialmente el pentahidrato de bórax) en la producción de perborato de sodio, permite reducir la cantidad de residuos sólidos procedentes del mineral de boro, minimizar la cantidad de licor madre y reducir la cantidad de energía utilizada en el proceso.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. La producción de perborato de sodio se efectúa de acuerdo con el procedimiento húmedo cuyas principales materias primas son el pentahidrato de bórax, el peróxido de hidrógeno y el hidróxido de sodio – véase Tabla 7.83 y la figura 7.40.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen perborato de sodio por el procedimiento en húmedo (PBS4).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y del material en el proceso, lo que permite minimizar el impacto de la producción de perborato de sodio en el medio ambiente y reducir los costes de producción.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.14.4.2 PRODUCCIÓN DEL PRODUCTO INTERMEDIO (SOLUCIÓN DE METABORATO)

Descripción

La producción del producto intermedio, la solución de metaborato a partir del pentahidrato de bórax e hidróxido de sodio, se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 60 – 95 °C, después de la cual se enfriá a 30 - 60 °C. Esta fase del proceso se puede operar de forma continua o discontinua.

A fin de fijar la temperatura de la solución de metaborato, el calor se puede transferir directamente utilizando vapor o indirectamente utilizando un portador de calor. Si se realiza esta fase del proceso a una temperatura inferior de aprox. 60 °C, se ahorra energía.

Ventajas medioambientales logradas

Ahorro energético en el proceso, lo que indirectamente permite proteger el medio ambiente.

Efectos cruzados

Se ha constatado que la influencia de la temperatura de reacción en el periodo de reacción necesario para la producción de metaborato de sodio es muy limitada.

Datos operativos

Si se mantiene un nivel más bajo de temperaturas en el proceso, se evitan pérdidas excesivas de energía. No se han aportado datos detallados – véase la Tabla 7.83 y la Figura 7.40.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen perborato de sodio por el procedimiento en húmedo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Menores pérdidas de energía en el proceso.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.3 Purificación de la solución de metaborato/aspecto residual

Descripción

La solución de metaborato se purifica normalmente antes de la fase de cristalización, es decir, mediante decantación o filtración de las impurezas insolubles.

Las cantidades de residuos procedentes de la fase de separación se pueden mantener al mínimo si la materia prima de boro usada se seleccionara en las condiciones señaladas en esta sección.

Ventajas medioambientales logradas

El uso de pentahidrato de bórax en la producción de perborato de sodio ayuda a reducir la cantidad de residuos sólidos procedentes del mineral de boro – véase la Sección 7.14.4.1.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados – véase la Tabla 7.83 y la Figura 7.40. La purificación de la solución de metaborato presenta mejores resultados en las fases de cristalización y centrifugación y reduce el volumen del licor madre producido, y esto, a su vez, permite lograr un rendimiento superior en todo el proceso.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen perborato de sodio mediante el procedimiento en húmedo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y del material en el proceso, lo que permite minimizar el impacto de la producción de perborato de sodio en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.4 *Cristalización del perborato tetrahidratado*

Descripción

La reacción de metaborato de sodio y de peróxido de hidrógeno, así como la cristalización del perborato tetrahidratado, son exotérmicas, es decir, se requiere energía para el enfriamiento. En la práctica, para eliminar el calor de la cristalización, se utiliza bien un sistema de refrigeración o por vacío.

En el primer método, se necesita un sistema de refrigeración adicional para proporcionar frío (p. ej. un sistema de refrigeración de amoníaco o un sistema de refrigeración de salmuera).

En el segundo método, se elimina el agua del licor madre mediante evaporación y se reduce la cantidad de excedente de licor madre producida. En este sistema se utilizan habitualmente eyectores de vapor en combinación con condensadores de agua. Sin embargo, en la industria química también se aplican sistemas de vacío en donde se utilizan bombas de vacío de elevada eficiencia.

Ventajas medioambientales logradas

La elevada eficiencia de material del proceso del PBS4 se logra con un menor volumen del excedente de licor madre que circula dentro del proceso (mediante la evaporación del agua) y por una menor concentración de borato en el licor madre (por una temperatura menor en el caso de cristalización por enfriamiento) – véase la Figura 7.40, que permite proteger indirectamente el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información, en especial con respecto a las posibles emisiones de gotitas/niebla de PBS4 al agua en los condensadores barométricos utilizados en el sistema de vacío. No obstante, si se utilizan bombas de vacío de anillo líquido con agua en el sistema de vacío, además de las gotas de agua del proceso, las gotas del licor madre no se salen de las bombas.

Datos operativos

Véase la Tabla 7.83 y la Figura 7.40.

Cuando en la fase de cristalización se utiliza un sistema de vacío, se produce la evaporación de agua del licor madre, lo que permite reducir el volumen del licor madre que recircula en la instalación y, por consiguiente, se puede alcanzar un mayor rendimiento de todo el proceso de PBS4.

Se ha estimado que el requisito de energía para el funcionamiento del sistema de refrigeración es de 0,2 GJ/t de PBS4, mientras que el consumo de energía para la cristalización por vacío es de 0,05 GJ/t de PBS4. Esto es una pequeña parte del requisito total de energía que puede llegar a 3,7 GJ/t en la producción de perborato de sodio tetrahidratado y 9,4 GJ/t en la producción de perborato de sodio monohidratado. Además, la cristalización a temperaturas inferiores también permite un producto con una resistencia mejorada al desgaste.

Aplicabilidad

Aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen perborato de sodio por el procedimiento en húmedo, dependiendo del sistema de refrigeración utilizado en la fase de cristalización (cristalización de PBS4 por enfriamiento frente a la cristalización de PBS4 por evaporación).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia de material de la instalación de PBS4.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.5 Separación de cristales del licor madre

Descripción

Por razones energéticas, es especialmente ventajoso lograr una humedad superficial baja en la torta húmeda de la centrifugadora, que se obtiene después de separar el licor madre. Un contenido de humedad baja de la torta húmeda reduce la entrada de energía para la fase final de secado. Para lograrlo, se utilizan centrifugadoras discontinuas o continuas de varios pasos para la separación del perborato tetrahidratado cristalizado. Dependiendo de la estructura de cristal

del producto y el tipo de centrifugadora empleada, es posible alcanzar humedades residuales de 3 – 10% en la torta húmeda de la centrifugadora.

Ventajas medioambientales logradas

Ahorro energético en el proceso, en especial en la posterior sección de secado, lo que permite proteger directa e indirectamente el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se ha aportado información, en especial, con respecto al uso de una de las opciones excluidas mutuamente en el sistema de cristalización, para el tamaño y la estructura de los cristales de PBS4 obtenidos.

Datos operativos

No se han aportado datos detallados. Cuanto menor es la humedad en la torta húmeda de PBS4, menos energía se requiere para su secado en la posterior sección de secado.

Aplicabilidad

Aplicable, en mayor o menor grado, a las instalaciones que producen perborato de sodio mediante el procedimiento en húmedo, dependiendo del sistema de refrigeración utilizado en la fase de cristalización (cristalización de PBS4 mediante enfriamiento frente a la cristalización de PBS4 por evaporación).

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética de la instalación de PBS4.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

7.14.4.6 SECADO DEL PERBORATO DE SODIO Y PURIFICACIÓN DEL AIRE DE ESCAPE

Descripción

Para secar los productos de perborato de sodio, es decir, el perborato de sodio tetrahidratado (PBS4) y el perborato de sodio monohidratado (PBS1), se utilizan secadores rotatorios o de lecho fluidizado. Los secadores de lecho fluidizado son

más aptos, en especial, para el secado de PBS1. En ambos casos, se requieren grandes cantidades de aire de secado, que, antes de emitirse al medio ambiente, se deben lavar y filtrar para eliminar partículas de polvo. Ambas técnicas permiten la devolución completa del polvo separado al proceso.

Ventajas medioambientales logradas

La extracción compleja de polvo del aire, para el secado de productos de perborato de sodio (PBS4 y PBS1), tiene un positivo impacto directo en el medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

El producto de perborato de sodio monohidratado (PBS1) es preferible en algunas aplicaciones donde se precisa de una menor cantidad de agua de cristalización en el producto. El PBS1 se produce utilizando PBS4 como materia prima. La principal operación unitaria en el proceso de PBS1 es la fase de secado/enfriamiento del producto final. Para ilustrar el proceso PBS4 y el proceso PBS1, véanse la Figura 7.40 y la Figura 7.41 respectivamente.

El aire de escape de los secadores se limpia mediante filtros de mangas o lavadores por vía húmeda. Además, los filtros o lavadores se utilizan para reducir el polvo durante el transporte, el embalaje y la carga. El polvo de PBS4 o de PBS1 se recicla en el proceso. Si se utiliza un sistema de lavado por vía húmeda, el licor madre, que es un medio de limpieza, se devuelve también al proceso. El nivel de emisión de polvo alcanza hasta 0,2 kg de polvo/t de perborato de sodio tetrahidratado (basado en la total conversión a perborato de sodio monohidratado). No obstante, se han observado emisiones de polvo de 0,03 – 0,1 kg de polvo/t de perborato de sodio tetrahidratado, con valores medios de media hora de concentraciones de polvo en el aire de salida de 5 – 20 mg/m³ procedente del secado y del enfriamiento del perborato de sodio tetrahidratado y monohidratado. Se ha constatado que en la instalación austriaca cuando se aplica una combinación de ciclones y lavador para la producción de PBS4 y una combinación de ciclones y filtros de mangas para la producción de PBS1, se alcanzan emisiones de polvo de perborato de sodio por debajo de 5 mg/Nm³.

Sin embargo, la industria de PBS considera que con técnicas tales como los filtros de mangas o los lavadores por vía húmeda, el valor de las emisiones de polvo alcanzable se sitúa por debajo de 20 mg/Nm³ de aire.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen PBS4 y PBS1 y utilizan secaderos rotatorios y de lecho fluidizado.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente y la eficiencia energética en las operaciones de secado.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.7 EQUILIBRO ÓPTIMO DE AGUA EN EL PROCESO/AGUAS RESIDUALES MÍNIMAS

Descripción

El proceso de perborato es un proceso de circuito casi cerrado, es decir, se generan pocas aguas residuales. La cantidad de agua introducida en el proceso (con materias primas o como agua de limpieza) es muy superior a la cantidad que se elimina del proceso con el producto (como agua de cristalización) o por evaporación. Tomando como base los objetivos señalados arriba, resulta conveniente añadir materias primas de forma concentrada o como solución concentrada y limitar al máximo la introducción de agua en el proceso.

Tal y como se muestra en la Sección 7.14.3.2.5 más arriba, existe una relación entre las emisiones de boro al agua y el consumo de energía y, por consiguiente, existen dos opciones alternativas para la producción de PBS4 y de PBS1. La opción A – elevado consumo de energía y menor emisión de boro al agua – y la opción B – bajo consumo de energía y emisión superior de boro al agua.

Dependiendo de la situación local, se puede elegir entre las dos alternativas para la producción de PBS4 y PBS1.

Ventajas medioambientales logradas

Se reduce ampliamente la cantidad de aguas residuales generada en la producción de PBS4 y, en el caso de un mayor consumo de energía, también se pueden reducir sustancialmente las emisiones de boro al agua.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica. No obstante, el consumo de una cantidad mayor de energía da como resultado emisiones asociadas de SO_x, NO_x y polvo.

Datos operativos

La fuente de emisiones de agua es el excedente de licor madre de la fase de centrifugación y el agua de limpieza. El uso de la cristalización por vacío o de otros medios aplicados para eliminar el agua del proceso, reduce el excedente de licor madre. Una parte considerable del licor madre se recicla, mientras que una parte del mismo se neutraliza y se vierte al sistema de alcantarillado. El licor madre contiene pequeñas cantidades de metaborato de sodio.

Las emisiones de boro al agua son de hasta 5 kg de boro/t de perborato de sodio tetrahidratado producido. Sin embargo, se han constatado emisiones de boro al agua de 13 – 17 g/t de perborato de sodio tetrahidratado. También debería señalarse que, de acuerdo con la Orden Ministerial austriaca sobre sustancias químicas inorgánicas (relativa también a la planta de perborato de sodio de referencia en Althofen, Austria), el límite de las emisiones de boro al agua se establece en 0,35 kg B/t de la capacidad instalada calculada como PBS4.

En el caso de la cristalización por enfriamiento, la cantidad de excedente de licor madre es más elevada que en el caso de la cristalización por vacío. En lo que respecta a la cristalización por enfriamiento, la concentración de borato (expresado como B) en el excedente de licor madre se reduce dado que la cristalización tiene lugar a bajas temperaturas de 5 a 10 °C, permitiendo que la emisión de boro se reduzca por debajo de 5 kg/t de perborato de sodio tetrahidratado producido. En cambio, tal y como se muestra en la Sección 7.14.3.2.5 más arriba, existen dos alternativas para la producción de PBS4 y PBS1, por un lado, elevado consumo de energía con emisiones de boro al agua inferiores y, por otro, bajo consumo de energía con emisiones de boro al agua superiores.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen perborato de sodio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y de material en el proceso, lo que permite minimizar el impacto de la producción de perborato de sodio en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de perborato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de perborato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[44, UBA - Alemania, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de perborato de sodio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

En la UE se produce actualmente perborato de sodio mediante el proceso químico húmedo por el que el mineral de boro reacciona con hidróxido de sodio para obtener una solución de metaborato de sodio, que posteriormente reacciona con peróxido de hidrógeno para obtener perborato de sodio tetrahidratado $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (PBS4). Otro producto de menor importancia es el perborato de sodio monohidratado $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PBS1) obtenido al secar el perborato de sodio tetrahidratado (PBS4).

El uso de materias primas puras y de técnicas desarrolladas en múltiples ubicaciones genera procesos más maduros con un resultado similar y representa las MTD para la producción de perborato de sodio.

Para la producción de perborato de sodio tetrahidratado, una MTD debe:

1. Reducir la cantidad de residuos sólidos vertidos al suelo utilizando una materia prima con elevado contenido de boro de alta pureza, preferentemente pentahidrato de bórax en el intervalo de 470 - 520 kg de pentahidrato de bórax (con un contenido mínimo del 46% de B_2O_3) por tonelada de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4) producida (véanse las Secciones 7.14.3.1 y 7.14.4.1).
2. Ahorrar energía en la producción de la solución de metaborato de sodio llevando a cabo el proceso a la temperatura más baja posible en el rango operativo de 60 – 95 °C (véase la Sección 7.14.4.2).
3. Minimizar las emisiones de los compuestos de boro al agua a un nivel inferior a 0,35 – 5 kg de B por tonelada de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4) producida, purificando la solución de metaborato de sodio, reduciendo la cantidad de excedente de licor madre y optimizando el equilibrio del agua en el proceso – véanse las Secciones 7.14.3.2.5, 7.14.3.3.2, 7.14.4.3 y 7.14.4.7.

Nota:

Se han observado emisiones de boro al agua bajas (13 – 17 g de B/tonelada de PBS4) – véanse las Secciones 7.14.3.3.2 y 7.14.4.7. No obstante, cuanto menor sean las emisiones de boro al agua, mayor será el consumo total de energía en el proceso – véase la Sección 7.14.3.2.5.

4. Reducir la concentración o el volumen del licor madre, que se origina de la cristalización del perborato de sodio tetrahidratado (PBS4), utilizando un sistema de refrigeración o un sistema de evaporación por vacío para mejorar la eficiencia energética y de material general del proceso (véanse las Secciones 7.14.3.3.2, 7.14.4.4 y 7.14.4.7).
5. Reducir la humedad residual en la torta húmeda un 3 – 10% utilizando un sistema de centrifugación eficiente adecuado a las especificaciones de los cristales de PBS4, a fin de ahorrar energía en la fase posterior de secado de PBS4 (véanse las Secciones 7.14.2.2.1 y 7.14.4.5).
6. Mantener el consumo energético general en el proceso dentro del rango de 1,5 – 3,7 GJ por tonelada de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4) producida optimizando los parámetros del proceso, en especial en la fase húmeda del proceso y en la fase seca de PBS4 (véase la Sección 7.14.3.2.5 y las Secciones 7.14.4.1 a 7.14.4.7).

Nota:

Cuanto menor sea el consumo total de energía en el proceso, más elevadas serán las emisiones de boro al agua y viceversa – véase la Sección 7.14.3.2.5 y 7.14.4.7.

7. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera procedentes del secado y del enfriamiento de perborato de sodio tetrahidratado (PBS4) por debajo de 5 – 20 mg/Nm³ de aire de salida utilizando filtros de mangas o lavadores por vía húmeda, según se considere conveniente. Los lavadores por vía húmeda operan en el extremo superior del rango (véanse las Secciones 7.14.3.3.1 y 7.14.4.6).

Para la producción de perborato de sodio monohidratado, una MTD debe:

1. Mantener el consumo energético general en el proceso dentro del rango de 4,0 – 9,4 GJ/t de PBS4 equivalente a una tonelada de perborato de sodio monohidratado (PBS1) producida (si se parte del mineral de boro), o dentro del rango de 2,5 – 5,7 GJ/t de PBS4 equivalente a una tonelada de PBS1 producida (si se parte de PBS4), optimizando los parámetros del proceso, en especial en la fase de secado del lecho fluidizado del perborato de sodio monohidratado (PBS1)– véanse las Secciones 7.14.3.2.5, 7.14.4.6 y 7.14.4.7.

Nota:

El consumo energético para convertir PBS4 a PBS1 se sitúa dentro del rango de 2,5 – 5,7 GJ/t de PBS4 equivalente, que se traduce en un consumo energético dentro del rango de 4,0 – 9,1 GJ/t de producto de PBS1.

2. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera de las fases de secado y de enfriamiento del perborato de sodio monohidratado (PBS1) por debajo de 5 – 20 mg/Nm³ de aire de salida utilizando filtros de mangas o lavadores por vía húmeda, según se considere conveniente. Los lavadores por vía húmeda operan en el extremo superior del rango (véanse las Secciones 7.14.3.3.1 y 7.14.4.6).

7.15 Percarbonato de sodio

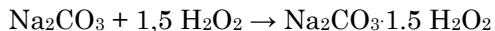
7.15.1 Información general

7.15.1.1 INTRODUCCIÓN

El percarbonato de sodio –a diferencia del perborato de sodio que es un verdadero compuesto de peroxy– es sólo un perhidrato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}_2$). Se puede producir utilizando un proceso “seco” en un lecho fluidizado y un proceso “húmedo” llevado a cabo en una solución con el producto final separado mediante enfriamiento [48, W. Buchner et al, 1989].

El carbonato de sodio prehidratado [48, W. Buchner et al, 1989], que se denomina percarbonato de sodio por analogía con el perborato de sodio, se emplea como agente blanqueador en detergentes domésticos en polvo compitiendo así con el perborato de sodio [6, CEFIC, 2002].

El percarbonato de sodio se obtiene mediante la reacción del carbonato de sodio con peróxido de hidrógeno:



Esta reacción se efectúa utilizando dos tipos de proceso fundamentales:

- el proceso de cristalización por el que una solución de carbonato de sodio y el peróxido de hidrógeno reaccionan a baja temperatura provocando la precipitación de cristales de percarbonato de sodio. Estos se separan posteriormente del licor madre, se lavan y se secan. El licor madre se puede reciclar en la disolución y purificación del carbonato de sodio dando como resultado un proceso casi exento de aguas residuales;
- el proceso de pulverización, donde los reactivos se pulverizan en un lecho renovado de cristales de percarbonato de sodio. La fluidización con aire caliente es una forma de mantener el lecho sólido en movimiento mientras se evapora el agua. El proceso está prácticamente libre de aguas residuales.

En cualquier caso, es necesario estabilizar el percarbonato de sodio antes de su almacenamiento y transporte.

Las emisiones a la atmósfera incluyen el aire del secador (proceso de cristalización) o del granulador por pulverización (proceso de pulverización), así como las pérdidas durante la manipulación. El principal contaminante es el polvo de carbonato /percarbonato de sodio. Se originan emisiones de agua muy pequeñas, especialmente con el proceso de pulverización.

También se generan cantidades muy pequeñas de residuos sólidos. Estos residuos incluyen hidróxidos de metal (p. ej. hierro) que, en el caso del proceso de granulación por pulverización, deben eliminarse del carbonato de sodio para mejorar la estabilidad del percarbonato de sodio.

7.15.1.2 HISTORIA DE LA PRODUCCIÓN

El percarbonato de sodio se describió por primera vez en 1899, pero su producción en el ámbito industrial comenzó hace tan solo 15 años, dado que el portador relacionado pero más estable del oxígeno activo, el perborato de sodio, se convirtió en el componente blanqueador elegido en los nuevos detergentes en polvo de “alto rendimiento” a principios del siglo XX.

No obstante, la primera producción industrial de percarbonato de sodio se inició con el fin de sustituir al perborato de sodio cuando, durante la primera Guerra Mundial, a Alemania se le cortó el suministro de mineral de boro. Lo mismo ocurrió en la segunda Guerra Mundial pero cuando concluyó el percarbonato de sodio se convirtió durante décadas en un producto nicho utilizado principalmente para limpiadores dentales y quitamanchas.

A principios de los años noventa, la industria, impulsada por el rendimiento y las consideraciones medioambientales, se centró en aumentar la estabilidad del percarbonato de sodio (especialmente mediante técnicas de recubrimiento) para que pudiera emplearse en detergentes y limpiadores.

En 2004 se inició un periodo de transición en el que el percarbonato de sodio fue ganando progresivamente una cuota de mercado del perborato de sodio. En varios países europeos se instalaron amplias capacidades de producción [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.1.3 PROCESOS DE PRODUCCIÓN

Para producir percarbonato de sodio se emplean dos procesos fundamentales, el proceso de “cristalización” y el proceso de “granulación por pulverización”. Ambos procesos utilizan carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno como materias

primas [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. En la Sección 7.15.2 se describen estos procesos con mayor detalle. En la mayoría de las aplicaciones, el percarbonato de sodio básico resultante de cualquiera de los procesos tiene que pasar por una segunda fase de producción, el proceso “de recubrimiento”, para alcanzar la estabilidad necesaria.

7.15.1.4 APLICACIONES EN SECTORES INDUSTRIALES

El percarbonato de sodio se utiliza como componente blanqueador en polvos y pastillas de detergente y lavavajillas así como en limpiadores dentales y cosmética.

En la Tabla 7.84 se indican los porcentajes de uso estimados para el año 2003

Uso	Porcentaje empleado
Detergentes de lavandería (polvos de alto rendimiento), aceleradores de blanqueo, quitamanchas	>90
Agentes de lavavajillas (polvos de lavavajillas automáticos)	>5
Agentes blanqueadores (limpiadores de dentadura, cosmética)	<1

Tabla 7.84: Aplicaciones del percarbonato de sodio para el año 2003
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

7.15.1.5 CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN

La capacidad de producción en la Unión Europea (incluyendo las capacidades de los nuevos Estados miembros) fue de aproximadamente 500 kt en el año 2003.

En 2006, había una planta de producción en los siguientes países: Austria, Bélgica, Alemania, Polonia, Eslovenia y España. Las instalaciones de percarbonato de sodio de referencia más características son la instalación en Hönningen, Alemania, la instalación en Treibach-Althofen, Austria, y la instalación en Bussi, Italia.

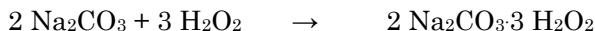
7.15.1.6 ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS

El percarbonato de sodio es considerado como un extraordinario componente blanqueador ecológico para detergentes en polvo de alto rendimiento y productos de lavavajillas para uso doméstico.

7.15.2 Procesos industriales empleados

7.15.2.1 QUÍMICA DEL PROCESO

El percarbonato de sodio se produce haciendo reaccionar el carbonato de sodio con peróxido de hidrógeno para formar carbonato de sodio perhidrato de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



Dependiendo de la aplicación, el percarbonato de sodio se puede revestir de forma opcional con agentes auxiliares para mejorar la estabilidad del producto.

7.15.2.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN

En esta sección se abordan las dos tecnologías principales para la producción de percarbonato de sodio: el proceso de cristalización y el proceso de granulación por pulverización que se describen como los procesos más innovadores [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

Aunque los procesos son comparables, desde el punto de vista medioambiental, son esencialmente distintos en cuanto a la tecnología utilizada para producir percarbonato de sodio básico. Por ese motivo, los procesos de producción utilizados para cada uno de los procesos se describen por separado en las siguientes secciones.

El proceso de recubrimiento del percarbonato de sodio no depende de la forma en la que se produce el percarbonato de sodio básico y, por consiguiente, se ha descrito en una sección separada.

7.15.2.2.1 *El proceso de cristalización*

Este proceso es un método químico húmedo clásico donde una solución de carbonato de sodio se coloca en una reacción con peróxido de hidrógeno para formar cristales de carbonato de sodio perhidrato que se separan del licor madre mediante centrifugación [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

En la Figura 7.42 se muestra en un diagrama de flujo el proceso típico de producción del percarbonato de sodio mediante el proceso de cristalización.

La primera fase de este proceso consiste en la preparación de la solución en donde el carbonato de sodio y la sal (cloruro de sodio u otras sales de sodio) se añ-

den al licor madre reciclado proveniente de la fase de separación del cristal. Esta fase del proceso puede funcionar de forma continua o discontinua. La solución de carbonato/sal puede contener una cantidad baja de insolubles que en ocasiones se eliminan parcialmente mediante decantación o filtración. En algunos casos se pueden utilizar coadyuvantes para la floculación para mejorar la separación de los insolubles. Debido a la elevada calidad del carbonato de sodio utilizado actualmente el volumen de residuos filtrados es muy bajo.

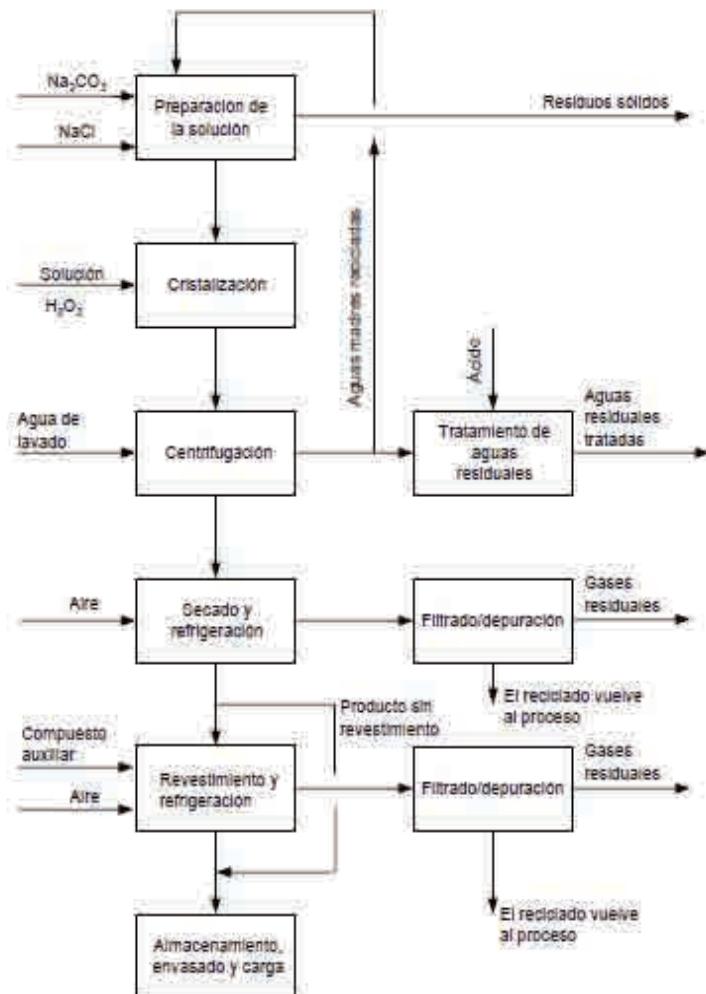


Figura 7.42 : Producción del percarbonato de sodio mediante el proceso de cristalización [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

Esta solución se alimenta al cristalizador en donde el carbonato de sodio reacciona con la solución de peróxido de hidrógeno para formar cristales de percarbonato de sodio (véase la ecuación de reacción). La concentración de peróxido de hidrógeno se sitúa normalmente entre el 40 y 70%. El cristalizador debe enfriarse para eliminar el calor de la reacción y reducir la solubilidad del percarbonato de sodio.

Además de las principales materias primas, hay una serie de materiales auxiliares que se pueden añadir al proceso por sus distintas características, por ejemplo, para la estabilización del producto del percarbonato de sodio. Se considera que todos ellos tienen un impacto medioambiental mínimo.

Además de las principales materias primas, hay una serie de materiales auxiliares que se pueden añadir al proceso por sus distintas características, por ejemplo, para la estabilización del producto del percarbonato de sodio. Se considera que todos ellos tienen un impacto medioambiental mínimo.

Los cristales de percarbonato de sodio se separan del licor madre en centrifugadoras. El licor madre se recoge en recipientes de almacenamiento y se recicla en el proceso. Se puede utilizar el excedente de licor madre para eliminar del proceso pequeñas cantidades de contaminantes presentes en las materias primas. Tras el tratamiento, el excedente de licor madre se vierte en el sistema de alcantarillado. La fase de centrifugación puede incluir una fase de lavado para mejorar la capacidad de centrifugación de los cristales de percarbonato de sodio.

Los cristales de percarbonato de sodio separados tienen un contenido en humedad residual de aproximadamente 5 – 15%. Esta humedad se elimina en la sección de secado. Los secadores utilizados son habitualmente del tipo de lecho fluidizado. El aire de secado se puede calentar con vapor, gas o energía eléctrica.

Antes de emitirlo a la atmósfera, el gas residual del secador pasa a través de un lavador por vía húmeda o a través de filtro de mangas. El lavador por vía húmeda actúa con el licor madre que se recicla en el proceso. Los finos recogidos del filtro de mangas también se reciclan en el proceso.

En caso necesario, el percarbonato de sodio seco se enfriá. El gas residual del enfriador se limpia mediante un lavador de gas residual o mediante un filtro de mangas y, en caso necesario, el percarbonato de sodio se tamiza para eliminar finos y partículas gruesas antes de su almacenamiento.

7.15.2.2.2 *El proceso de granulación por pulverización*

En este proceso, los núcleos finos de carbonato de sodio se introducen en un lecho fluidizado caliente en donde se pulverizan el peróxido de hidrógeno y una solución de carbonato de sodio. Mediante la evaporación continua del agua y la reacción de los componentes, los núcleos crecen hasta alcanzar el tamaño necesario y se eliminan posteriormente del proceso [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

La producción de percarbonato de sodio, por el proceso de granulación por pulverización, es un proceso de un solo paso de acuerdo con la ecuación de reacción arriba indicada. En un reactor de lecho fluidizado, una solución de carbonato de sodio con solución de H_2O_2 se pulveriza sobre cristales simiente, formando gránulos de percarbonato de sodio. En una fase opcional, posterior al proceso, los gránulos del percarbonato se pueden revestir con materiales auxiliares especiales.

En la Figura 7. 43 se muestra en el diagrama de flujo el proceso típico de granulación por pulverización de producción

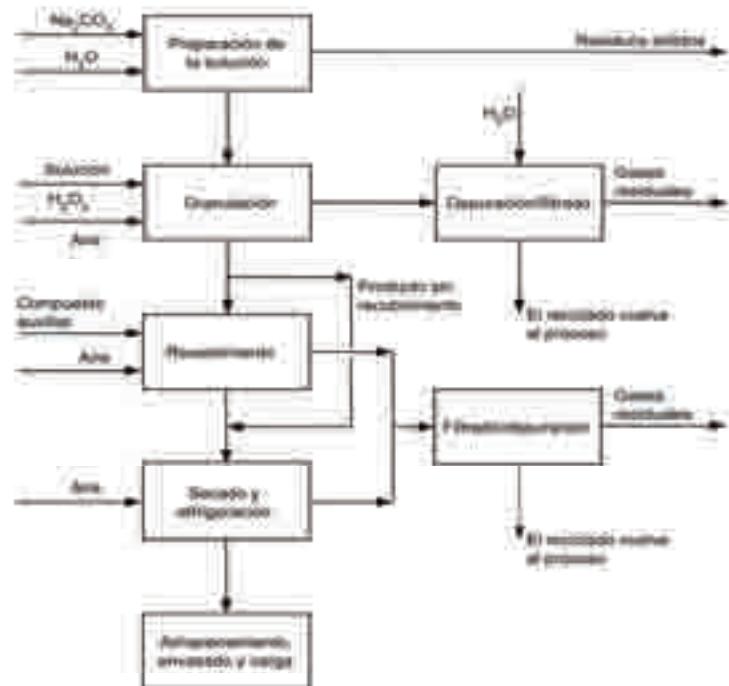


Figura 7.43: Producción de percarbonato de sodio mediante el proceso de granulación por pulverización [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

El carbonato de sodio se alimenta desde el silo de almacenamiento al recipiente de preparación de la solución de carbonato de sodio. El carbonato de sodio se disuelve, añadiendo agua, junto con el material recuperado de las secciones del lavador o del filtro. Esta fase del proceso se puede operar de forma continua o discontinua.

La solución de carbonato de sodio puede contener una cantidad baja de insolubles que, en ocasiones, se eliminan parcialmente mediante decantación o filtración. En algunos casos se pueden utilizar coadyuvantes para la floculación para

mejorar la separación de los insolubles. Debido a la elevada calidad de la materia prima, el volumen de los residuos filtrados es muy bajo.

La preparación de la solución de carbonato de sodio es un proceso exotérmico. El aumento de la temperatura hace que no exista la necesidad de calentar esta solución para la siguiente fase del proceso.

En un granulador de lecho fluidizado se pulverizan de forma simultánea la solución de carbonato de sodio y una solución de H_2O_2 en pequeños cristales semejantes de percarbonato que crecen hasta convertirse en gránulos del tamaño deseado. El agua procedente de las soluciones de materia prima se elimina con aire caliente. El aire de secado se puede calentar con vapor, energía eléctrica o gas.

Además de las principales materias primas, hay una serie de materiales auxiliares que se pueden añadir al proceso por sus distintas características, por ejemplo, para la estabilización del producto del percarbonato de sodio. Se considera que todos ellos tienen un impacto medioambiental mínimo.

Antes de emitirlo a la atmósfera, el gas residual del secador pasa a través de un lavador por vía húmeda o a través de filtro de mangas. El lavador por vía húmeda actúa con agua que se recicla en el proceso. Los finos recogidos del filtro de mangas también se reciclan en el proceso.

En caso necesario, el percarbonato de sodio seco se enfriá. El gas residual del enfriador se limpia mediante un lavador de gas residual o mediante un filtro de mangas y, en caso necesario, el percarbonato de sodio se tamiza para eliminar finos y partículas gruesas antes de su almacenamiento.

7.15.2.2.3 *El proceso de recubrimiento*

En este caso, los cristales o gránulos se pulverizan con una solución acuosa de agentes auxiliares y se secan en un secador de lecho fluidizado. Mediante la continua evaporación del agua, se forma una capa de cierto grosor y, posteriormente, las partículas se secan para formar el producto final revestido.

La estabilidad de almacenamiento del percarbonato de sodio se mejora normalmente añadiendo estabilizadores en los procesos de cristalización y de granulación por pulverización. Una forma adicional de estabilización consiste en revestir los gránulos de percarbonato de sodio con distintos agentes auxiliares (véanse los diagramas de flujo en la Figura 7.42 y Figura 7.43).

El proceso de recubrimiento suele tener lugar en una máquina de recubrimiento de lecho fluidizado. El aire de secado se puede calentar con vapor, gas o energía eléctrica.

Antes de emitirlo a la atmósfera, el gas residual del secador pasa a través de un lavador por vía húmeda o filtro de mangas. El lavador por vía húmeda funciona con el licor madre que se recicla en el proceso. Los finos recogidos del filtro de mangas también se reciclan en el proceso.

En caso necesario, el percarbonato de sodio seco se enfriá. El gas residual del enfriador se limpia mediante un lavador de gas residual o mediante un filtro de mangas y, en caso necesario, el percarbonato de sodio se tamiza para eliminar finos y partículas gruesas antes de su almacenamiento.

7.15.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.15.3.1 MATERIAS PRIMAS

La siguiente lista presenta las principales materias primas utilizadas en la producción de percarbonato de sodio:

- carbonato de sodio
- peróxido de hidrógeno
- sal de sodio (p. ej. cloruro de sodio, sulfato de sodio).

El carbonato de sodio puede ser carbonato de sodio natural o producido mediante el proceso Solvay.

El peróxido de hidrógeno se produce mediante el proceso de la antraquinona.

La Tabla 7.85 muestra el consumo de las principales materias primas por una tonelada de percarbonato de sodio. Estos datos son comparables para los dos procesos, excepto en lo que respecta al consumo de sal que únicamente se utiliza en el proceso de cristalización.

Las principales materias primas de percarbonato de sodio	Unidades	Consumo mín./máx.
Carbonato de sodio	kg/t de producto final de percarbonato de sodio	573/720
Peróxido de hidrógeno	kg/t de producto final de percarbonato de sodio al 100%	310/485
Sal	kg/t de producto final de percarbonato de sodio	29/150

Tabla 7.85: Consumo de las principales materias primas en la producción de percarbonato de sodio [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

7.15.3.2 SERVICIOS GENERALES

7.15.3.2.1 *Medios térmicos (vapor y gas natural)*

En el proceso de producción del percarbonato de sodio, el vapor y/o el gas natural son importantes medios de transferencia de energía. La energía térmica se utiliza para calentar el licor madre, para hervir los reactivos de los cristalizadores y para calentar el aire utilizado en el proceso de granulación por pulverización. También se utiliza en el secado de percarbonato de sodio y en el proceso de recubrimiento.

7.15.3.2.2 *Medios de refrigeración*

En la producción de percarbonato de sodio hay determinadas etapas que requieren enfriamiento. El enfriamiento es necesario fundamentalmente en el proceso de cristalización (para eliminar el calor de la reacción). El agua se utiliza normalmente como medio de refrigeración. En un sistema de refrigeración cerrado, se pueden usar otros medios de refrigeración como una mezcla de glicol y agua o una solución de salmuera. El sistema de refrigeración cerrado requiere el uso de torres o equipos de refrigeración. Con sistemas de refrigeración abiertos, se utiliza agua dulce de distintas fuentes.

7.15.3.2.3 *Energía eléctrica*

Se necesita energía eléctrica para operar la maquinaria para las distintas etapas del proceso (equipo de refrigeración, bombas, centrifugadoras, ventiladores, calefacción, etc.).

7.15.3.2.4 *Consumo total de energía*

El consumo total de energía en la producción de percarbonato de sodio se sitúa entre 2 GJ/t y 12,6 GJ/t de producto final de percarbonato de sodio para el procedimiento de cristalización y hasta 12,6 GJ/t de producto final de percarbonato de sodio para la granulación por el procedimiento de pulverización.

En la producción de percarbonato de sodio mediante el proceso de cristalización, el consumo de energía está vinculado a las emisiones de sal de sodio vertidas con el excedente de licor madre al agua y, por consiguiente, puede variar de forma considerable entre 2 GJ/t y 12,6 GJ/t de producto final de percarbonato de sodio [85, EIPPCB, 2004-2005].

En este proceso, cuando el consumo bajo de energía se halla en el rango de 2 – 4 GJ/t de producto de PCS, la emisión de sales de sodio es inferior a 80 kg de Na/t de producto de PCS. Cuando el consumo elevado de energía alcanza las 12,6 GJ/t de producto de PCS, la emisión de sales de sodio se puede reducir por debajo de 10 kg de Na/t de producto de PCS [85, EIPPCB, 2004-2005].

Por el contrario, en la producción de percarbonato de sodio mediante el procedimiento de granulación por pulverización (un proceso casi exento de agua), con un consumo de energía de hasta 12,6 GJ/t de producto de PCS, la emisión de sales de sodio se puede mantener a un nivel inferior a 10 kg Na/t de producto de PCS [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3 EMISIONES

7.15.3.3.1 *Emisiones de polvo*

Las emisiones de polvo se producen fundamentalmente en los sectores de granulación por pulverización, secado y recubrimiento de la producción de percarbonato de sodio. El aire de escape de los secadores se limpia con filtros de mangas o lavadores por vía húmeda. De este modo, el contenido de polvo en el aire que se emite a la atmósfera se reduce de forma considerable. Además, los filtros o lavadores se utilizan para reducir el polvo durante el transporte, el embalaje y la carga. El nivel de las emisiones de polvo alcanza hasta 0,62 kg de polvo/t de producto final de percarbonato de sodio [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

La instalación austriaca ha informado sobre emisiones de polvo del percarbonato de sodio muy por debajo de 5 mg/Nm³ cuando se aplican filtros de mangas. En cambio, el subgrupo de PCS del CEFIC considera que con técnicas tales como los filtros de mangas o los lavadores por vía húmeda, el valor alcanzable de las emisiones de polvo se sitúa por debajo de 20 mg/Nm³ de aire [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3.2 *Vertidos al agua*

Las fuentes de emisiones al agua son el excedente de licor madre de la fase de centrifugación y el agua de limpieza. Una parte importante del licor madre se recicla mientras que una pequeña parte del mismo se trata y se vierte. El licor madre contiene sales de sodio. También se puede verter el agua de refrigeración de un sistema abierto junto con el licor madre tratado. La emisión de sales de sodio al agua varía hasta 80 kg de sodio/t de producto final de percarbonato de sodio y depende del procedimiento y de la cantidad de agua que se añada y se evapore en el proceso [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

En la producción de percarbonato de sodio, mediante el procedimiento de cristalización, la emisión de sales de sodio al agua varía dentro del rango de <10 – 80 kg de Na/t de producto de percarbonato de sodio y depende de la cantidad de licor madre vertido a la unidad de tratamiento de aguas residuales. A continuación, el licor madre se vierte al agua [85, EIPPCB, 2004-2005]. Cuanto menor sea el excedente del licor madre vertido al agua, menor serán las emisiones de sales de sodio al agua pero, al mismo tiempo, mayor será la energía requerida para la evaporación de agua del licor madre – véase la Sección 7.15.3.2.4 más arriba.

En la producción de percarbonato de sodio mediante el proceso de granulación por pulverización, la emisión de sales de sodio al agua es inferior a 10 kg de Na/t de producto de percarbonato de sodio [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

A la hora de analizar las técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD en la producción de percarbonato de sodio se ha tenido en cuenta el uso de materias primas puras tal y como se especifica en la Sección 7.15.3.1 así como en las fases del proceso descritas en la Sección 7.15.2 para la disolución, cristalización y centrifugación, granulación, secado y enfriamiento respectivamente, [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. La industria ha seleccionado y desarrollado las técnicas aplicadas durante muchos años en numerosas ubicaciones, lo que ha dado como resultado la aplicación de procesos más maduros en toda la industria. En 2004, más del 90% de los equipos instalados tenía menos de 10 años, lo que significa que los procesos emplean prácticas medioambientales actualizadas [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. Se han realizado mejoras posteriores, especialmente con respecto al medio ambiente, cuyo fin ha sido ajustar aún más los procesos actuales. Se espera que estas mejoras permitan cambios marginales en las emisiones.

7.15.4.1 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE PERCARBONATO DE SODIO

Descripción

En las últimas décadas, la pureza de las calidades técnicas de carbonato de sodio ha mejorado generando emisiones de residuos sólidos muy inferiores, procedentes de la fase de preparación de la solución. Sin embargo, el carbonato de sodio contiene cantidades muy pequeñas de insolubles y la solución de carbonato de

sodio se puede purificar aún más para mejorar la estabilidad del percarbonato de sodio producido. Una fase de purificación puede emplear pequeñas cantidades de aditivos que provocan precipitados que se pueden eliminar mediante decantación o filtración junto con los insolubles presentes en el carbonato de sodio. Las cantidades de residuos derivadas de la fase de separación se mantienen al mínimo, dado que el carbonato de sodio utilizado es de elevada pureza.

Para el peróxido de hidrógeno, el aspecto más importante es su concentración, que puede variar habitualmente entre el 40 y 70%. Cuanto mayor sea la concentración de H_2O_2 , menor será la cantidad de agua que se añade al proceso. Esto permite reducir el excedente de licor madre y también una pérdida menor de sal de sodio con el licor madre.

Ventajas medioambientales logradas

El uso de materias primas puras en la producción de percarbonato de sodio, en especial, una solución de carbonato de sodio purificado y de H_2O_2 concentrada, ayuda a minimizar la cantidad de licor madre y a reducir la cantidad de energía utilizada en el proceso. El uso de materias primas puras también reduce la cantidad de residuos sólidos.

Efectos cruzados

La producción de peróxido de hidrógeno de elevada concentración requiere más energía. Los insolubles introducidos con las materias primas, se eliminan del proceso como residuos sólidos.

Datos operativos

La producción de percarbonato de sodio se efectúa de acuerdo con los procesos de cristalización y granulación por pulverización en donde el carbonato de sodio y el peróxido de hidrógeno son las principales materias primas utilizadas – véase la Tabla 7.85, así como la Figura 7.42 y Figura 7.43. Los insolubles incluidos en la solución de carbonato de sodio, cloruro de sodio y el licor madre reciclado, se eliminan del proceso como residuos sólidos mediante decantación/filtración. La concentración del H_2O_2 de entrada se sitúa habitualmente entre el 40 y el 70%.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen percarbonato de sodio mediante los procedimientos de cristalización y granulación por pulverización.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética y del material en el proceso, lo que permite minimizar el impacto de la producción de perborato de sodio en el medio ambiente. Mejora en la estabilidad del producto.

Ejemplo de plantas

La planta de percarbonato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de percarbonato de sodio en Bussi, Italia.

La planta de percarbonato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.4.2 CONSUMO DE ENERGÍA EN LA PRODUCCIÓN DE PERCARBONATO DE SODIO

Descripción

En el proceso de cristalización, el cristalizador se enfriá para eliminar el calor de la reacción y disminuir la temperatura a fin de reducir la solubilidad del percarbonato de sodio. Los cristales se separan a continuación en una centrifugadora. Resulta ventajoso alcanzar una humedad superficial baja en la torta húmeda de la centrifugadora, ya que un bajo contenido de humedad de la torta húmeda reduce la entrada de energía para la fase de secado del percarbonato de sodio.

No obstante, cabe señalar que en el procedimiento de cristalización, para un consumo bajo de energía en el rango de 2 – 4 GJ/t de producto de PCS, la emisión de sales de sodio se sitúa en un nivel superior de hasta 80 kg de Na/t de producto de PCS. Para lograr el nivel de la emisión de sales de sodio al agua de <10 kg de Na/t de producto de PCS, se requiere un consumo de energía muy superior de hasta 12,6 GJ/t de producto de PCS.

En el proceso de granulación por pulverización, el agua procedente de las soluciones de carbonato de sodio y de peróxido de hidrógeno se debe evaporar en el granulador, lo que causa un mayor consumo de energía en las fases de granulación y de secado. El consumo total de energía en este procedimiento alcanza las 12,6 GJ/t de producto de PCS.

Ventajas medioambientales logradas

El procedimiento de cristalización se caracteriza normalmente por demandas energéticas más bajas y, por consiguiente, por un impacto directo/indirecto más bajo de los productos de combustión en el medio ambiente. Por el contrario, el proceso de granulación por pulverización, caracterizado por un mayor uso de la energía, es un proceso prácticamente exento de aguas residuales.

Efectos cruzados

En el procedimiento de cristalización, en donde se utiliza la fase de centrifugación, se necesita una unidad de tratamiento de aguas residuales, de tal modo que exista una relación entre el consumo de energía y las emisiones de sales de sodio

(cuanta menos energía se emplee, mayor será la emisión de sales de sodio al agua, y viceversa) – véanse las Secciones 7.15.3.2.4 y 7.14.3.3.2 más arriba.

En el proceso de granulación por pulverización, dependiendo del medio térmico utilizado (vapor o gas natural), se produce un impacto directo o indirecto de los productos de combustión en el medio ambiente.

Datos operativos

La producción de percarbonato de sodio se efectúa de acuerdo con los procedimientos de cristalización y granulación por pulverización – véase la Figura 7.42 y la Figura 7.43. Dependiendo del proceso utilizado, el consumo total de energía en la producción de percarbonato de sodio se sitúa entre 2 GJ/t y 12,6 GJ/t de producto final de percarbonato de sodio (procedimiento de cristalización) o hasta 12,6 GJ/t (proceso de granulación por pulverización) – véanse las Secciones 7.15.3.2.4 y 7.15.3.3.2 más arriba.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevada eficiencia energética en el proceso, lo que permite minimizar el impacto de la producción de perborato de sodio en el medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de percarbonato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de percarbonato de sodio en Bussi, Italia.

La planta de percarbonato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.3 PURIFICACIÓN DEL AIRE DE ESCAPE

Descripción

El aire de secado necesario debe lavarse o filtrarse para eliminar partículas de polvo antes de emitirse al medio ambiente. Ambas técnicas permiten devolver el polvo separado al proceso.

Ventajas medioambientales logradas

La extracción de polvo del aire utilizado para secar el producto de percarbonato de sodio tiene un impacto directo positivo en el medio ambiente, dado que el aire de salida se limpia y el polvo se recicla en el proceso.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

El aire de escape de los secadores se limpia con filtros de mangas o lavadores por vía húmeda. Además, los filtros o lavadores se utilizan para reducir el polvo durante el transporte, el embalaje y la carga. El polvo se recicla en el proceso. El nivel de emisiones de polvo alcanza los 0,62 kg de polvo/t de producto final de percarbonato de sodio. La instalación austriaca ha informado sobre emisiones de polvo de perborato de sodio por debajo de 5 mg/Nm³ cuando se aplican filtros de mangas.

En cambio, el subgrupo de PCS del CEFIC considera que, con técnicas tales como los filtros de mangas o los lavadores por vía húmeda, el valor alcanzable de las emisiones de polvo se sitúa por debajo de 20 mg/Nm³ de aire.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen percarbonato de sodio y que utilizan secadores de lecho fluidizado.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de percarbonato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de percarbonato de sodio en Bussi, Italia.

La planta de percarbonato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.4 MINIMIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES VERTIDAS DESDE EL PROCESO

Descripción

En el proceso de cristalización, la cantidad de excedente de licor madre de la fase de centrifugación depende, entre otras cosas, de la concentración de peróxido de hidrógeno y del agua de lavado utilizada.

La cantidad de excedente de licor madre y la emisión de sal de sodio, se pueden disminuir reduciendo la cantidad de agua introducida en el proceso o incrementando el agua eliminada del proceso.

Hay varias posibilidades: el uso de una solución de peróxido de hidrógeno concentrado, la reducción de la cantidad de agua de lavado en la fase de centrifugación y la evaporación de agua del excedente de licor madre. Sin embargo, todos estos métodos provocan un mayor consumo de energía dado que necesitan que se evapore más agua – véanse las Secciones 7.15.3.2.4 y 7.15.3.3.2 más arriba.

El proceso de granulación por pulverización genera un flujo de aguas residuales bajo, dado que el flujo del excedente de licor madre es insignificante y el agua sólo se genera durante el lavado y la limpieza.

Ventajas medioambientales logradas

El equilibrio óptimo de agua en el proceso permite reducir la cantidad de aguas residuales generadas en la producción de percarbonato de sodio.

Efectos cruzados

Dado que el licor madre puede contener cantidades de sales de sodio relativamente altas, el vertido de aguas residuales tratadas podría provocar cierto impacto medioambiental dependiendo de la ubicación de la planta de percarbonato de sodio.

No obstante, cuanto menor sea la cantidad de excedente de licor madre vertido desde la instalación, mayor será el consumo de energía – véanse las Secciones 7.15.3.2.4 y 7.15.3.3.2.

Datos operativos

Resulta ventajoso reducir la cantidad de agua añadida en el proceso ya que, de este modo, se reduce la cantidad de excedente de licor madre o la cantidad de agua que necesita evaporarse. La emisión de sales de sodio al agua varía dentro del rango de 10 – 80 kg de sodio/t de producto final de percarbonato de sodio y depende del procedimiento y de la cantidad de agua que se ha de añadir y evaporar en el proceso.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen percarbonato de sodio, en especial a las instalaciones basadas en el procedimiento de cristalización.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente.

Ejemplo de plantas

La planta de percarbonato de sodio en Hönningen, Alemania.

La planta de percarbonato de sodio en Bussi, Italia.

La planta de percarbonato de sodio en Althofen, Austria.

Documentación de referencia

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

7.15.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de percarbonato de sodio

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5 .

Actualmente en la UE el percarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}_2$) obtenido mediante la reacción de la solución de carbonato de sodio con el 40 – 70% de la solución de peróxido de hidrógeno, se produce utilizando el procedimiento en húmedo de cristalización y mediante el proceso de lecho fluidizado seco.

Más del 90% de las instalaciones tienen menos de 10 años y emplean prácticas medioambientales actualizadas.

En ambos procedimientos, el producto de percarbonato de sodio crudo se cubre para mejorar su estabilidad. Por consiguiente, para cada uno de estos procedimientos, se extraen conclusiones sobre las MTD por separado.

Para la producción de percarbonato de sodio mediante el procedimiento de cristalización, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones de sales de sodio al agua hasta <10 – 80 kg de Na por tonelada de producto de percarbonato de sodio purificando la solución de carbonato de sodio, utilizando una solución de peróxido de hidrógeno lo más concentrada posible (40 – 70%) y añadiendo pequeñas cantidades de agua de lavado, cuyo fin es reducir el volumen del reciclado y del excedente de licor madre en el proceso y los consiguientes vertidos al agua (véanse las Secciones 7.15.2.2.1, 7.15.3.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2, 7.15.4.1 y 7.15.4.4).

Nota:

Las emisiones de sales de sodio al agua dependen del consumo de energía en el proceso; cuanto menor sea la emisión de sales de sodio al agua, mayor será el uso de energía.

2. Minimizar el consumo de energía en el proceso, dentro del rango operativo máximo de 2 – 12,6 GJ por tonelada de producto final de percarbonato de sodio, reduciendo el volumen del reciclado y del excedente de licor madre en el proceso y optimizando las operaciones de cristalización mediante enfriamiento, centrifugación (a un contenido de humedad de 5 – 15%) y el posterior secado en lecho fluidizado (véanse las Secciones 7.15.2.2.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2 y 7.15.4.2).
3. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera por debajo de 5 – 20 mg/Nm³ del aire de salida utilizando filtros de mangas o lavadores por vía húmeda, según se considere apropiado. Los lavadores por vía húmeda operan en el extremo superior del rango (véanse las Secciones 7.15.3.3.1 y 7.15.4.3).

Para la producción de percarbonato de sodio mediante el procedimiento de granulación por pulverización, una MTD debe:

1. Minimizar el consumo de energía en el proceso dentro del rango de 2 – 12,6 GJ por tonelada de producto final de percarbonato de sodio optimizando los parámetros del proceso. En especial, en la granulación del lecho fluidizado por la fase de pulverización, es más probable que se alcance el extremo superior del rango – véanse las Secciones 7.15.2.2.2, 7.15.3.2.4 y 7.15.4.2.

Nota:

Las emisiones de sales de sodio al agua en el proceso de granulación por pulverización se pueden mantener a un nivel bajo <10 kg de Na por tonelada de producto de percarbonato de sodio.

2. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera por debajo de 5 – 20 mg/Nm³ del aire de salida utilizando filtros de mangas o lavadores por vía húmeda, según se considere apropiado. Los lavadores por vía húmeda operan en el extremo superior del rango (véanse las Secciones 7.15.3.3.1 y 7.15.4.3).

7.16 Sulfito de sodio y productos relacionados

7.16.1 Información general

7.16.1.1 INTRODUCCIÓN

A continuación se presenta un análisis general de la producción asociada al “sulfito”. Este análisis se ve impulsado por la disposición práctica de las instalaciones de fabricación industrial más grandes, en las que se produce una gama de sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos y tiosulfatos en instalaciones de procesamiento integradas. Estas instalaciones no sólo producen sales de sodio sino también

compuestos de potasio y amonio que adoptan formas de solución, de cristal y de anhidro.

La presente sección sobre el sulfito de sodio y los productos relacionados, incluyendo el sulfito de hidrógeno de sodio (es decir, bisulfito de sodio) y el tiosulfato de sodio, aborda las actividades dentro de un sector de la industria de las sustancias químicas inorgánicas, especialmente la producción de sólidos y las soluciones representadas por el sulfito de sodio. Son materiales formados normalmente mediante la reacción del dióxido de azufre con una solución de base fuerte, o formados mediante un subproceso análogo. A lo largo de esta sección, se hará referencia a esta familia de productos con el término general de “sulfitos” [61, Entec UK Limited, 2004].

La producción total de sulfitos descrita alcanza más de 300 kt/año dentro de Europa.

7.16.1.2 SUSTANCIAS QUÍMICAS

Las sustancias químicas descritas, dentro de esta sección, se caracterizan por haberse formado de un catión (como el sodio, potasio o amonio) derivado de una solución de base fuerte, y de un anión (como el sulfito) derivado de la reacción en fase acuosa con dióxido de azufre. Los procesos asociados producen bisulfitos, metabisulfitos y tiosulfatos equivalentes. Estos materiales se agrupan de forma razonable dentro de la presente sección dado que un número limitado de productores en toda Europa los fabrican utilizando instalaciones integradas y hechas a medida para producir una variedad de estos materiales. Las sustancias químicas típicas incluidas en el grupo del “sulfito” se muestran en la Tabla 7.86.

Sustancias químicas	Fórmula	Usos comunes
Sulfito de sodio (anhidros, cristalinos y solución al 20%)	Na ₂ SO ₃	Tratamiento de agua, fabricación de alimentos, fotografía
Bisulfito de amonio/sodio	NaHSO ₃ /NH ₄ HSO ₃	Tratamiento de agua, industria petrolífera, fabricación de alimentos
Tiosulfato de sodio/amonio	Na ₂ S ₂ O ₃ /(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	Fotografía
Sulfito de potasio	K ₂ SO ₃	Fotografía
Metabisulfito de sodio	Na ₂ S ₂ O ₅	Fabricación de sustancias químicas diversas, tratamiento de agua

Tabla 7.86: Sustancias químicas incluidas en esta sección asociadas al sulfito de sodio y a productos relacionados [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3 INFORMACIÓN DE FONDO

7.16.1.3.1 *Ubicación de la producción europea*

La Tabla 7.87 muestra las distintas ubicaciones donde se fabrican sulfito de sodio y productos relacionados en Europa.

Ubicación	Principales productos	Total kt/año
Alemania	Sulfito, bisulfito y metabisulfito de sodio	157
	Sulfito de potasio y otras sales (en solución)	10
	Ditionito de sodio (hidrosulfito)	50
Bélgica	Bisulfito de sodio	25*
Alemania	Bisulfito de sodio	Se desconoce
Francia	Bisulfito de sodio	Se desconoce
Reino Unido	Sulfito, bisulfito y metabisulfito de sodio	65
	Bisulfito de amonio, tiosulfato	
Italia	Sulfito, bisulfito y metabisulfito de sodio.	65?
	Bisulfito, tiosulfato de amonio	
Alemania	Tiosulfatos	Se desconoce
Alemania	Bisulfito, tiosulfato de amonio	Se desconoce

* Capacidad de 36 kt/año

Tabla 7.87: Ubicaciones para la producción europea de sulfito de sodio y productos relacionados [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.2 *Mercados del sulfito*

Los materiales del sulfito están clasificados fundamentalmente como productos básicos que se venden a través del comercio entre empresas, ya sea directamente a clientes o a través de representantes, con algunas formulaciones especiales realizadas para clientes concretos o para adaptarse a las demandas del mercado. Se trata de mercados establecidos desde hace bastante tiempo caracterizados por operaciones tradicionales tales como la industria alimentaria, las sustancias químicas generales y la industria petrolífera. Se trata de mercados consolidados que dan una idea del crecimiento general del PIB. Sin embargo, en los últimos años no cuentan con nuevas áreas de mercado importantes. El uso de todos los materiales de sulfito, que se abordan aquí, se extiende por toda Europa aunque la producción más importante se concentra en Alemania, Italia y Reino Unido. El procesamiento fotográfico tradicional ha sufrido un descenso significativo debido al reciente cambio hacia la fotografía digital, una tendencia que se estima que continuará por un tiempo.

En la Figura 7.44 se observa una clasificación típica de los productos de sulfito divididos por sectores. De esta forma queda patente la amplia distribución del mercado para este tipo de materiales.

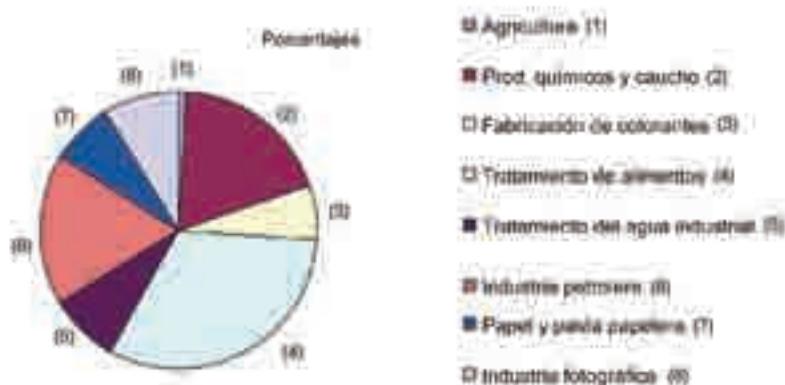


Figura 7.44: Distribución de los sectores del mercado para las sustancias químicas de sulfito en Europa [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.3 Comercio en la Europa de los 15

Los materiales de sulfito se comercializan ampliamente en toda la Europa de los 15. Por motivos estadísticos, el mercado se divide en tres categorías: sulfitos de sodio, otros sulfitos y tiosulfatos.

Sulfito de sodio

En la Europa de los 15 se comercializan más de 100 kt de sulfito de sodio. En este mercado participan las principales economías comunitarias, lo que refleja el uso extendido de este material específico. Se realizan exportaciones de casi 40 kt a más de 80 países fuera de la Europa de los 15. Estas exportaciones proceden principalmente de las ubicaciones productoras más importantes. Se ha determinado que en 2002 se importaron unas 10 kt de sulfito de sodio de países situados fuera de la Europa de los 15.

Otros sulfitos y tiosulfatos

Si se efectúa una comparativa, el comercio general de “otros sulfitos” (sulfito de potasio, bisulfito de sodio, etc.) es inferior a 120 kt anuales. El comercio de tiosulfatos se sitúa en aproximadamente 40 kt al año. Más del 90% de este produc-

to se comercializa entre países de la Europa de los 15. Por consiguiente, la Europa de los 15 es bastante autosuficiente en lo que atañe a la producción del grupo de productos de la familia de los sulfitos. Turquía, EE.UU., China y Tailandia son fuentes importantes para la importación de determinados materiales en la Europa de los 15.

7.16.2 Procesos industriales empleados

7.16.2.1 INTRODUCCIÓN

La base de la producción, de esta familia de sustancias químicas del sulfito, es la reacción del dióxido de azufre con un álcali, bien en procesos continuos o discontinuos. Los principales productores también fabrican dióxido de azufre *in situ*. Esta fase suele ser una parte totalmente integrada de la producción de sulfito, dado que el dióxido de azufre se produce normalmente para este fin. En algunos casos, la producción de sulfito también puede tener lugar en instalaciones ubicadas dentro de una instalación más grande, lo que permite que el dióxido de azufre que se genera gracias a otros procesos de producción químicos se utilice para la producción de sulfito y que el gas del proceso de la producción de sulfito se recicle en otros procesos de producción químicos (p. ej. la planta de bisulfito de sodio en Bélgica integrada con la regeneración del ácido sulfúrico residual y la producción del ácido sulfúrico) [85, EIPPCB, 2004-2005]. Los productores más pequeños adquieren y almacenan el dióxido de azufre *in situ* en forma de gas licuado bajo presión.

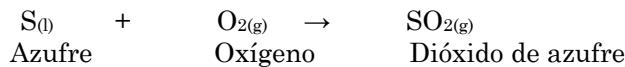
La producción de dióxido de azufre se obtiene quemando azufre líquido que se puede suministrar al emplazamiento en forma de azufre líquido o sólido y que, posteriormente, se funde antes de la combustión. El dióxido de azufre se produce normalmente y se consume de forma continua. Esto permite que haya pocas existencias de dióxido de azufre, o prácticamente ninguna, en el emplazamiento. Esta fase se describe en la Sección 7.16.2.2.1.

La absorción y la reacción del dióxido de azufre en soluciones alcalinas produce sulfitos ya sea en procesos continuos/sin interrupción o discontinuos. Las instalaciones de producción se integran habitualmente para permitir que los licores centrifugados de un proceso se reciclen o se utilicen como materia prima en procesos asociados. La reacción del gas ácido y el álcali es, por norma general, una reacción rápida. Un buen diseño permite que se obtenga un rendimiento elevado y minimiza las pérdidas al medio ambiente. En la Sección 7.16.2.2.2 se describen las reacciones habituales del sulfito y en la Sección 7.16.3 las emisiones medioambientales.

7.16.2.2 PROCESOS PRIMARIOS

7.16.2.2.1 *Combustión de azufre*

El azufre sólido se funde o bien se utiliza directamente azufre líquido a aprox. 145 °C y se quema en un quemador patentado para producir un flujo de dióxido de azufre (SO_2) en el aire, habitualmente a 16 – 17% de volumen con menos del 0,1% de trióxido de azufre (SO_3). El flujo de gas del quemador sale a una temperatura elevada y el excedente de calor se recupera normalmente para producir vapor – véase la energía y el calor residual (Sección 7.16.2.3.6 más abajo). El gas se enfriá de nuevo y se lava para eliminar el trióxido de azufre. El agua/ácido sulfúrico débil se utiliza habitualmente como medio para el lavado y el enfriamiento en el proceso. El ácido sulfúrico fuerte de calidad comercial se prepara para su venta como subproducto. El flujo de gas rico en SO_2 avanza y vuelve a reaccionar tal y como de describe más abajo. La combustión de azufre se lleva a cabo de forma ventajosa a una presión ligeramente negativa para eliminar emisiones en esta fase del proceso:



En la Figura 7.45 se presenta un diagrama de flujo para la combustión de azufre para producir dióxido de azufre

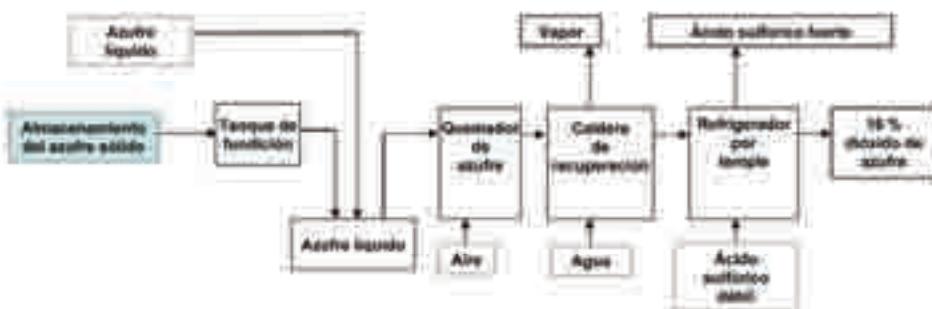
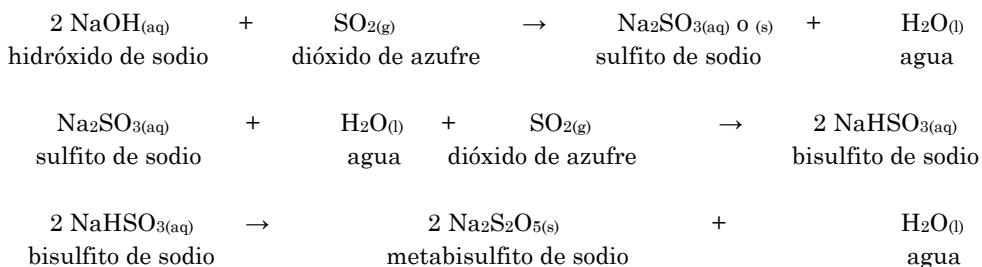


Figura 4.45: Diagrama de flujo para la combustión de azufre para producir dióxido de azufre [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.2.2.2 Reacción del dióxido de azufre y los álcalis

Reacciones continuas

Cuando el dióxido de azufre se produce *in situ*, se absorbe continuamente en un álcali asociado con un producto primario. Normalmente suele ser una solución de hidróxido de sodio actuando como precursor para producir materiales tales como el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio, o el metabisulfito de sodio, aunque los equivalentes de potasio y amonio también se podrían producir de forma similar. El producto final viene determinado por la presencia de otros reactivos o por el control del pH:



Las reacciones de los gases y los líquidos se producen normalmente en equipos de contacto continuo como torres de absorción o reactores continuos-discontinuos proporcionando un flujo a contracorriente de los reactivos. El lavado final del dióxido de azufre, para minimizar las pérdidas del dióxido de azufre, también se realiza mediante una solución alcalina fuerte, que contribuye además a un arrastre de absorción a contracorriente. Para llevar a cabo estas tareas se precisa de una instalación realizada en materiales no corrosivos (como acero inoxidable) o en plástico reforzado con vidrio (GRP). De este modo, se puede mantener la calidad de los líquidos retornados así como la integridad de la instalación.

En cuanto a los productos sólidos, los licores que contienen los cristales en suspensión se espesan posteriormente, se centrifugan y se secan – véase la Sección 7.16.2.2.3 más abajo. Los licores centrifugados procedentes de estos procesos son soluciones de bisulfito o sulfito débiles que, a su vez, se pueden comercializar. Estas soluciones reaccionan, por ejemplo, en tiosulfatos o se recristalizan o se secan para recuperar el producto sólido.

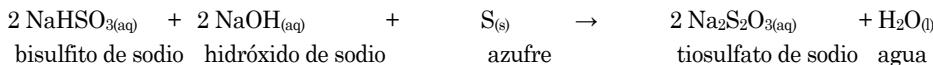
Reacciones discontinuas

Todos los procesos continuos anteriormente mencionados también se pueden llevar a cabo en reactores convencionales discontinuos con agitación, utilizando un suministro ininterrumpido de dióxido de azufre. Sin embargo, en lo que respecta a los productos de gran volumen, las presiones económicas prescriben normalmente algún tipo de producción continua. Algunos productos se realizan

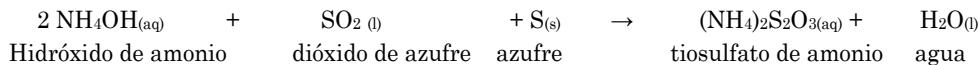
en una instalación discontinua dado que no es necesaria una reacción directa con dióxido de azufre o porque los requisitos de volumen y los patrones de producción se prestan a procesos discontinuos aunque normalmente se hacen sin interrupción.

Los titulares que utilizan dióxido de azufre licuado pueden adoptar de forma más sencilla este proceso dado que el suministro de dióxido de azufre se puede interrumpir sensiblemente, mientras que la producción de dióxido de azufre a partir de la combustión de azufre es un proceso continuo que normalmente requiere un consumo continuo.

Los procesos para los que es necesario añadir sólidos suelen ser menos problemáticos para operar de forma discontinua. Un ejemplo de ello es la producción de tiosulfatos para la que se necesita una adición libre de azufre:



La sal de sodio se puede producir en forma de cristales o anhidros mediante la posterior cristalización o secado. Otras formas tales como el tiosulfato de amonio, se pueden realizar de un modo similar o mediante el uso directo de dióxido de azufre:



Para las reacciones que utilizan dióxido de azufre puro, una fracción muy elevada se absorbe en el proceso primario, a menudo cercana al 100%. El resto se absorbe también en un lavador alcalino convencional y el licor se utiliza en lotes posteriores.

7.16.2.2.3 *Centrifugación, secado y embalaje*

Muchos de los productos de la familia del sulfito se venden en forma de materiales cristalinos y anhidros a partir de soluciones que utilizan técnicas convencionales de procesamiento de sustancias químicas tales como separadores por sedimentación y centrifugadoras; secadores directos, indirectos y de vacío, y la unidad de embalaje. Los licores separados que se originan de las operaciones de cristalización/centrifugación se reciclan en el proceso para recuperar los constituyentes químicos ya sea directamente o mediante almacenamiento intermedio en el caso de producción discontinua. Las descargas a la atmósfera, generadas por las operaciones de manipulación de sólidos que contienen partículas y gas

ácido, también se pueden lavar y los licores débiles se recuperan en procesos posteriores.

7.16.2.3 PROCESOS ASOCIADOS

7.16.2.3.1 *Almacenamiento y uso de materias primas*

La mayoría de las materias primas utilizadas en estos procesos precisan de un almacenamiento y un tratamiento totalmente estándar de la industria química (p. ej. tanques de retención, bombas e instalaciones estándar de almacenamiento). Este aspecto no se trata posteriormente. No obstante, se ha de destacar el almacenamiento de los siguientes materiales:

- el azufre sólido se almacena habitualmente en pilas sueltas y se traslada mediante palas móviles hasta la planta de fundición. Existe siempre cierto riesgo de incendio y hay que prestar especial atención para minimizar la fricción y para controlar el polvo de azufre durante la entrega y el empleo del mismo;
- el azufre fundido se suministra en camiones cisterna con descarga por soplando. Se debe tener en cuenta el potencial originado por el desplazamiento de sulfuro de hidrógeno (H_2S) durante la descarga y, en caso necesario, se reducirá. El azufre fundido puede bloquear fácilmente el equipo del proceso y los drenajes cuando no se mantiene el calentamiento;
- El dióxido de azufre y el amoniaco anhidro se almacenan en forma de gases licuados y bajo presión. Este almacenamiento está sujeto a estrictas medidas de seguridad en virtud de otra legislación. La purga de cualquier parte de estos sistemas exige medidas integrales para absorber los gases. Con el fin de minimizar cualquier riesgo accidental se deberían implantar sistemas integrales.

Las distintas aplicaciones finales de estos productos, incluyendo las industrias alimentaria y fotográfica, determinan el empleo de materias primas de elevada calidad. Un contenido excesivo de hierro en el azufre puede constituir un problema en lo que respecta a la calidad de las sustancias químicas en fotografía.

7.16.2.3.2 *Técnicas del control del proceso*

Al igual que en la reacciones de álcalis-ácidos, la mayoría de los procesos continuos en la familia de los sulfitos se controlan mediante el pH que influye de forma clave en la calidad del producto, en los resultados y en el impacto en el medio ambiente. En determinadas condiciones la fiabilidad y la vida útil de los electro-

dos de pH no son elevadas. No obstante, este control se suele ver reforzado por medidas y por el control de los caudales, el muestreo aleatorio y los exámenes externos. Para los procesos discontinuos, las materias primas se miden dentro de los reactores a modo de control de proceso primario.

7.16.2.3.3 *Técnicas de reducción de aire*

Las emisiones de gases ácidos del proceso se conducen habitualmente bajo presión negativa y se reducen mediante un reactivo alcalino, lavadores de lecho fijo, "rotoclones" o equipos similares, y mediante el líquido de absorción se devuelven al proceso de producción principal. Los flujos de dióxido de azufre y de los reactivos alcalinos crean un contacto en contracorriente multifase tanto para procesos continuos como discontinuos. Se emplean equipos como, por ejemplo, eliminadores de niebla que se utilizan después de cualquier lavador de gases por vía húmeda. Si se utilizan sistemas como éste de forma combinada, se pueden alcanzar generalmente niveles elevados de eficiencia de absorción, con un excedente del 99,8% del dióxido de azufre utilizado. Véase la Tabla 7.90 para concentraciones de emisiones típicas.

La reducción de partículas a través de los orificios de ventilación del secador puede originar los bloqueos en los sistemas de lecho fijo. Los lavadores de lecho fluidizado son la técnica de absorción preferida cuando se produce, al mismo tiempo, una carga elevada de partículas y gases ácidos. El uso muy específico de energía excluye el empleo más generalizado de secadores de lecho fluidizado en los flujos de gases sin polvo. Las emisiones fugitivas se controlan fundamentalmente mediante el mantenimiento de la instalación y mediante buenas técnicas de funcionamiento para minimizar los niveles de gas y polvo en el lugar de trabajo. Para ello se emplean campanas de captura, etc. utilizadas para recoger emisiones localizadas procedentes de las bocas de los recipientes, de las áreas de embalaje, etc. Estas emisiones se deberían llevar a un lavador antes de ser emitidas. La distribución del producto final, la transferencia y el embalaje también podrían provocar debido al desplazamiento pérdidas de aire que contienen dióxido de azufre. Se debe prestar especial atención a los productos con pH bajo que pueden requerir una presión elevada del vapor del dióxido de azufre lo que, con frecuencia, adquiere la forma de purga posterior a los lavadores en la fase de reacción.

7.16.2.3.4 *Tratamiento de otros residuos*

Los residuos acuosos de estos procesos proceden fundamentalmente de la limpieza de la instalación o de los contenedores de transporte. Dichos residuos pueden

ser ácidos o alcalinos y también agentes reductores. Por consiguiente, los materiales se oxidan habitualmente en forma de sulfatos para evitar la descomposición y la emisión de dióxido de azufre y, antes de emitirlos, se corrige el pH. La decantación o la filtración que generalmente produce un lodo estable o una torta para el vertedero, elimina materiales insolubles, en concreto, el excedente de azufre, de tiosulfato y de sulfato, los medios de filtrado y el carbono activo como decolorante, y vuelve insolubles los metales en el proceso. Estos residuos se generan esencialmente a partir de los proceso de tiosulfato y habitualmente constituyen el 2 – 3% del peso del producto. Se prefiere eliminar las impurezas y los posibles contaminantes en la torta de filtro antes que verterlos en el efluente; una recuperación posterior no suele resultar rentable.

7.16.2.3.5 Mediciones de las emisiones y uso de la información

El dióxido de azufre constituye la emisión potencial más significativa. Esta emisión se puede medir de forma continua en los puntos de emisión del proceso mediante técnicas por infrarrojos u otras técnicas electrónicas, muestreo aleatorio y métodos químicos húmedos, tubos de adsorción, etc. Las otras emisiones a la atmósfera (tales como sulfuro de hidrógeno, amoniaco y partículas) o la emisión fugitiva se pueden medir con supervisión continua o aleatoria, dependiendo de la potencial importancia medioambiental. Se dispone también de información secundaria acerca de otros controles del proceso, tales como los flujos del lavador y la concentración del reactivo.

Los parámetros de emisión acuosa, el pH, los sólidos, los niveles de sulfito/sulfato, se pueden controlar mediante muestreo convencional o métodos de ensayo. La recogida y el análisis integral de esta información debería permitir la producción de un balance general de la masa del emplazamiento y, por tanto, una estimación de la pérdida, expresada como azufre [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.2.3.6 Energía y recuperación de calor

En emplazamientos con instalaciones de combustión de azufre, el calor se puede recuperar a partir del gas del producto con el fin de producir vapor a presión elevada para utilizarlo en el proceso y el calentamiento. Cuando la única demanda significativa de calor del proceso se utiliza para secar el producto, se puede originar un excedente de vapor producido a partir de esta fuente. En tal caso se debería considerar la alternativa de instalaciones combinadas de calor y energía (cogeneración). Aunque las reacciones del producto final son habitualmente exotérmicas, la recuperación de energía no suele ser viable a partir de estas fuentes dado que las temperaturas de reacción y enfriamiento son bajas –

normalmente se emplean sistemas convencionales de agua a temperatura ambiente. La demanda energética restante se emplea en el equipo convencional del proceso químico, agitadores, bombas, ventiladores, etc.

La entrada de energía neta por tonelada de producto implica una relación compleja entre la energía creada (mediante la combustión de azufre) y la energía consumida en la producción, donde los productos líquidos tienen un contenido de energía específico muy inferior a los materiales secos. Véase la Sección 7.16.3.1 más abajo.

7.16.2.3.7 *Olor*

El olor es un problema potencialmente importante en las emisiones de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno que se originan tanto desde el proceso como desde las fuentes fugitivas. Una buena reducción de los principales flujos del proceso debería obtener niveles de descarga muy bajos. Además, se debe prestar más atención a las emisiones fugitivas de procesos auxiliares tales como el mantenimiento, la limpieza y la descarga accidental. Los suministros a granel de amoniaco anhidro o dióxido de azufre son también fuentes potenciales de olor, aunque los estándares relativos a la manipulación segura de estos materiales deberían garantizar que no se producen problemas significativos.

7.16.2.3.8 *Desmantelamiento*

Es probable que surjan algunos problemas importantes no previstos a la hora de limpiar y desmantelar alguna instalación de azufre. Una vez que se produce dióxido de azufre, las instalaciones de producción de sulfito en las fases posteriores se corresponden con las instalaciones químicas estándar y se pueden limpiar y desmantelar fácilmente.

7.16.2.3.10 *Gestión, diseño y formación*

La naturaleza individualizada de estos procesos con frecuencia puede crear equipos operativos con gran experiencia y respaldados habitualmente por la calidad, la seguridad y los sistemas de gestión medioambiental estándar en la industria. Los titulares suelen estar cualificados y formados en las distintas instalaciones y procesos. De forma similar, en la misma empresa se dispondrá de los conocimientos más importantes sobre el diseño y el desarrollo de las instalaciones aunque las principales técnicas de fabricación para estos productos ya están consolidadas.

7.16.2.3.10 *Técnicas integradas en el proceso*

Las técnicas más importantes integradas en el proceso son la producción simultánea y el empleo de dióxido de azufre. Con ello se minimizan las existencias y el contacto cruzado del gas de cola en el equipo de reducción, lo que proporciona una alimentación con poca fuerza para las etapas iniciales del proceso y reduce las pérdidas al medio ambiente. Un buen diseño y un funcionamiento adecuado de estas instalaciones son clave a la hora de lograr un proceso de producción con un elevado rendimiento y niveles bajos de emisiones [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3 Consumo actual y niveles de emisión

7.16.3.1 MATERIA PRIMA Y CONSUMO DE ENERGÍA

7.16.3.1.1 *Materias primas*

El azufre, el dióxido de azufre y el álcali correspondiente son las tres materias primas principales en la producción de todas las sustancias químicas de sulfito. Las entradas de partida generales, para cada materia prima, se aproximan a los requisitos del producto final y el resultado basado tanto en el dióxido de azufre como en el álcali debería alcanzar el 100%. Parte del azufre se pierde en ácido sulfúrico (durante la combustión del azufre) y parte se pierde en residuo de las reacciones de tiosulfato. La Tabla 7.88 más abajo muestra un balance de masa para productos elaborados utilizando la alimentación continua de gas caracterizada por los flujos débiles del gas de salida que posteriormente se lavan en las fases posteriores de los procesos, y los líquidos reciclados. Los procesos que utilizan dióxido de azufre puro son más intensos y se caracterizan por orificios de ventilación de muy bajo volumen o flujos laterales, dado que las materias primas reaccionan directa e íntegramente con el producto y que sólo se producen pérdidas en las operaciones de filtración. Esto se caracteriza por la entrada de la solución de sulfito de potasio.

En la Tabla 7.88 se indica el consumo de materia prima en la producción de sustancias químicas de sulfito.

Producto	Entrada de materia prima en kg /tonelada de producto				Pérdida como subproducto/ kg al medio ambiente / tonelada de producto
	Azufre	Dióxi-do de azufre	Álcali como solu-ción	Otro	
Dióxido de azufre	501	0	0	3042 (oxíge-no + gas inerte)	2543 (gas)
Sulfito de sodio anhidro	0	616	542	3542 (gas inerte)	3700 (gas, lico-res de purga)
Solución de bisulfito de sodio	0	166	216	6194 (gas inerte, lico-res)	5576 (gas iner-te)
Metabisulfito de sodio	0	1025	1012	4290 (gas)	5327 (gas, lico-res)
Solución de tiosulfato de sodio al 70%	120	0	216	1029 (lico-res, agua)	365 (torta de filtro, agua)
Solución de sulfito de potasio	0	180	640	180 (agua)	Insignificante

Tabla 7.88: Consumo de materias primas en la producción de sulfito de sodio y productos relacionados [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.1.2 *Agua*

En las instalaciones que producen dióxido de azufre, el agua se utiliza como refrigerante de gas y en el proceso se produce vapor en la caldera y ácido sulfúrico concentrado en el enfriador por temple. El vapor se utiliza ampliamente en procesos de sulfito donde se fabrican productos secos al tiempo que el ácido sulfúrico se vende como subproducto. Algunas de estas aplicaciones requieren agua tratada o de elevada calidad. El agua también está presente en forma de materia prima en las soluciones de hidróxido que se utilizan como soluciones al 30% (para amoniaco) de valor nominal hasta soluciones al 50%, y como un flujo de compensación en algunos procesos de sulfito.

En algunas reacciones también se forma agua y la entrada como materia prima se equilibra para obtener la especificación deseada del producto final. En productos cristalinos también se observa un excedente de agua en los licores centrifugados que, en su mayoría, se devuelven al proceso. En productos secos, las concentraciones del lodo se maximizan posiblemente con otros criterios de manipulación y el agua se pierde en el aire en los secadores de productos anhidros. Las entradas de agua, los flujos de subproductos y las pérdidas son, por consiguiente, muy variables y dependen del producto y del proceso en concreto.

El agua también se utiliza como refrigerante dado que las principales reacciones de sulfito son exotérmicas. Los circuitos del agua de refrigeración son circuitos cerrados (a una torre de refrigeración in situ, etc.) o bien circuitos abiertos de extracción de agua superficial. Las pérdidas de agua por evaporación o purga se producen en el sistema cerrado mientras que en el sistema abierto se debería contar con un retorno a la fuente de casi el 100%. El agua también se emplea en el proceso y en la limpieza general de la instalación. Cuando la producción de sulfito es discontinua, el uso de agua se puede minimizar mediante periodos del producto sin interrupción y el uso de sistemas de limpieza in situ. Por lo general, es muy poco probable que el consumo de agua suponga un problema importante en la producción de sulfito.

7.16.3.1.3 *Energía*

El equilibrio energético puede ser muy complejo dado que en cada emplazamiento se han de evaluar dos impulsores opuestos. Allí donde se produce dióxido de azufre a partir de la combustión de azufre, el excedente de calor se puede emplear para elevar la presión del vapor y producir energía eléctrica mediante la turbina de la instalación de cogeneración. Esto permite que las instalaciones sean prácticamente autosuficientes en lo que atañe al vapor y creen un porcentaje importante de demanda de energía eléctrica. En lo que respecta a la obtención del producto principal, la fabricación de soluciones de sulfito exige calentar ligeramente el proceso mientras que para la elaboración de productos secos se utiliza una cantidad significativa de energía calorífica mientras que para hacer productos anhidros se requiere aún mucha más energía por tonelada de producto. La energía eléctrica se utiliza en propulsores de motor convencionales y es poco probable que sea un problema medioambiental importante. El equilibrio de energía se indica en la Tabla 7.89.

Proceso utilizado para realizar lo siguiente	Tonelada de vapor/tonelada de producto		GJ de potencia/tonelada de producto	
	Producida	Utilizada	Producida	Utilizada
Dióxido de azufre de la combustión de azufre	1 – 1,2		0,02 – 0,04	
Soluciones de sulfito		0,1 – 0,3		0,05 – 0,1
Sulfitos anhidros		2 – 4		0,1 – 0,2

Tabla 7.89: Equilibrio de energía según el proceso – producción de “sulfitos”
[61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.2 EMISIONES MEDIOAMBIENTALES PRIMARIAS

En la Tabla 7.90 se presenta el resumen de las emisiones del proceso,

Proceso	Principales técnicas de reducción	Emisiones			Emisión específica (kg/t de material manipulado) (**)
		Emisiones del proceso	Intervalo típico de emisiones (*) (**) (***)	Niveles más bajos de emisiones (***)	
Manipulación de azufre sólido	Almacenamiento cubierto, manipulación mecánica	Polvo de azufre (s)	Insignificante	1 mg/m ³	N. d.
Almacenamiento de azufre fundido	Lavador alcalino	H ₂ S (g)	1 – 5 mg/m ³	1 mg/m ³	Insignificante
Almacenamiento de SO ₂ líquido	Lavador alcalino	SO ₂ purgado _(g)	<50 mg/m ³	<20 mg/m ³	<1
Almacenamiento de NH ₃ anhídrico y producción/almacenamiento de la solución de amoniaco	Lavador de agua	Amoniaco (g)	<20 mg/m ³	5 mg/m ³	<1
Reacciones de sulfito Gas portador de carga elevada/inerte Gas de carga baja/casi puro	Lavadores alcalinos	SO ₂ (g)	100 – 500 mg/m ³ 3 – 40 mg/m ³	<150 mg/m ³ <20 mg/m ³	<2
Reacciones de tiosulfato	Lavadores alcalinos	H ₂ S (g)	1 – 5 mg/m ³	1 mg/m ³	<0,004
		SO ₂ (g)	3 – 40 mg/m ³	<20 mg/m ³	<1
	Filtros/prensas	Residuos sólidos/ producto (s)	N. d.	N. d.	30 – 40
Almacenamiento de producto purga	Lavadores alcalinos	SO ₂ (g)	3 – 40 mg/m ³	<20 mg/m ³	<0,1
Manipulación de producto seco	Lavadores por vía húmeda	Partícula (s)	5 – 30 mg/m ³	<20 mg/m ³	<0,2
Tratamiento del efluente	Decantación/ control del pH	pH SO ₄ Sólidos en suspensión	7 – 10 2.000 – 3.000 mg/l 100 – 300 mg/l	<2.000 mg/l <500 mg/l	N. d. <0,5

Notas: (*) Como promedio de 24 horas; (**) Si la producción de sulfitos se integra en otros procesos de producción químicos, se pueden aplicar otros valores de emisión; (***) Los niveles de emisión de más rendimiento se señalan en [61, Entec UK Limited, 2004].

Tabla 7.90: Resumen de las emisiones del proceso en la producción de sustancias químicas de “sulfito” [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.3 CUESTIONES MEDIOAMBIENTALES CLAVE

7.16.3.3.1 *Emisiones a la atmósfera*

El problema más importante, en los emplazamientos que producen productos químicos de sulfito, es la emisión de dióxido de azufre a la atmósfera y, en menor medida, la emisión asociada de partículas por la manipulación del producto seco, del sulfuro de hidrógeno procedente de los tiosulfatos y del amoniaco originado por la producción de sal de amonio [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3.3.2 *Vertidos al agua*

Las emisiones al agua suelen ser sulfitos, sulfatos y pequeñas trazas de azufre y otras partículas. Ninguno de estos materiales tiene un punto de referencia medioambiental en el Reino Unido y es poco probable que resulten problemáticos, si bien, unos niveles elevados de sulfato pueden dañar el hormigón en sistemas de drenaje y pueden estar limitados en las empresas de aguas residuales además de los compuestos de azufre que podrían emitir SO₂ en forma de acidificación. Por lo general, las emisiones acuosas deberían ser neutras – alcalinas con niveles bajos de sólidos y de DQO.

Las emisiones a sistemas de alcantarillado/agua normalmente provienen de la limpieza de la instalación del proceso, del lavado de reextracción de los filtros y de la limpieza del tambor. Los sólidos pesados en los flujos de lavado se decantan principalmente mediante el tratamiento primario in situ y se desechan al suelo (véase la Sección 7.16.3.3.3 más abajo).

7.16.3.3.3 *Residuos sólidos*

Las emisiones al suelo se generan por la filtración de productos y por la decantación de flujos residuales. Están constituidos fundamentalmente de azufre, tiosulfatos/sulfatos, medios de filtrado, contaminantes o impurezas como el hierro y el embalaje de los residuos. La producción de tiosulfatos genera las mayores emisiones al suelo (cerca del 3% del producto en peso).

7.16.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

7.16.4.1 MINIMIZACIÓN DE LAS DESCARGAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE A LA ATMÓSFERA

Descripción

Proceso

El dióxido de azufre es la principal materia prima para estos productos y se fabrica in situ ya sea por la combustión del azufre o se adquiere en forma de gas licuado. En aquellos casos en los que la producción de sulfito se lleva a cabo en instalaciones que forman parte de un complejo químico industrial mucho más grande, el dióxido de azufre generado dentro del emplazamiento se puede utilizar en otros procesos químicos. La producción de dióxido de azufre en la planta de producción de sulfito de sodio crea un régimen de bajas existencias/baja presión, pero con la complicación añadida del proceso de producción y los inconvenientes que supone necesitar un equipo grande y producir flujos de purga también grandes. No obstante, puede proporcionar una entrada neta de energía.

Reducción

La clave para mejorar el rendimiento medioambiental es la retención eficaz del azufre (como dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno) en el proceso mediante un buen diseño y funcionamiento de los sistemas de reducción.

Ventajas medioambientales logradas

Un diseño y un funcionamiento adecuados de la planta de “sulfitos” y de los sistemas de reducción permiten minimizar las descargas de compuestos de azufre (SO_2 y H_2S) a la atmósfera. Los compuestos de azufre descargados se reciclan en el proceso.

En complejos de la industria química donde la producción de sulfito se integra en otras instalaciones químicas, las emisiones del proceso originadas por la producción de sulfito se pueden reciclar en otros procesos químicos de producción.

Efectos cruzados

La compra de dióxido de azufre en forma licuada crea un peligro para el control de existencias, pero si se diseña, se gestiona y se opera adecuadamente tiende a reducir las emisiones a la atmósfera.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.16.2 y la Figura 7.45 más arriba. La información detallada sobre los niveles de emisión se incluye en la Sección 7.16.3. En concreto, las emisiones específicas desde la fase de las reacciones de sulfito no deberían exceder de 2 kg de SO_2 por tonelada de “sulfitos” producida [61, Entec UK Limited, 2004].

Las reacciones de dióxido de azufre con soluciones alcalinas son bastante rápidas y en esta fase reaccionarán la mayoría de los materiales. El dióxido de azufre

transportado en una corriente de aire tenderá a evitar reacciones primarias más que cuando se utiliza el gas puro, donde las reacciones se pueden llevar a cabo fundamentalmente en recipientes cerrados.

El dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno son especies muy reactivas que permiten obtener eficiencias de absorción muy elevadas utilizando un lavado alcalino que permite que los compuestos de azufre se reciclen en el proceso. Las descargas presurizadas a través de tubos de ventilación o la recogida por sistemas de tuberías con presión negativa desde el equipo de baja presión, se utilizan para dirigir el gas purgado al equipo de reducción. Se deberían adoptar todas las opciones para recoger y reducir todos los flujos del proceso y se debería tener en cuenta el tratamiento de flujos fugitivos y de otros flujos a la hora de evaluar las “MTD”.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen sulfito de sodio y productos relacionados.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de rendimiento medioambiental, cuyo principal objetivo es mitigar las causas de las posibles emisiones de SO₂ y H₂S que se originan en los procesos de “sulfitos”.

Ejemplo de plantas

La planta de “sulfitos” en Accrington, Reino Unido – véase la información incluida en la Tabla 7.86.

Documentación de referencia

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.2 *Tecnologías de reducción para las emisiones de SO₂ y H₂S*

Descripción

La principal tecnología de reducción, tanto para el dióxido de azufre como para el sulfuro de hidrógeno, son los lavadores de absorción con reactivos alcalinos. Normalmente suelen ser torres que utilizan materiales de relleno convencionales y un reactivo alcalino recirculado aunque, en algunos casos, un volumen muy bajo puede ser adecuado en situaciones de bajo riesgo de absorción en un lavador de crisol único. Otros equipos como las torres de pulverización o los “rotoclones” pueden resultar igualmente efectivos, dado que los índices de reacción son muy

rápidos. Para garantizar una elevada eficiencia de absorción los requisitos clave son la supervisión de los caudales, la concentración y/o el pH del reactivo y la optimización de la temperatura del reactivo. También se debería tener en cuenta la duplicación de componentes clave tales como las bombas del lavador o los indicadores de flujo. Habitualmente se utilizan materiales de construcción no contaminantes tales como el plástico reforzado con fibra de vidrio y el acero inoxidable dado que los productos se pueden reintroducir en el proceso.

Ventajas medioambientales logradas

La minimización de los vertidos de compuestos de azufre (SO_2 y H_2S) a la atmósfera. Los compuestos de azufre descargados se reciclan en los procesos de “sulfitos”.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.16.2 y la Figura 7.45 más arriba. En la Sección 7.16.3 se incluye la información sobre los niveles alcanzables de emisión a la atmósfera para cada uno de los procesos de “sulfitos”. El pH reactivo debería mantenerse por encima de 8,5. Lo ideal sería con una dosificación automática. Sin embargo, los valores de pH más elevados pueden provocar la precipitación del sulfito de sodio. El dimensionado del lavador debe tener en cuenta cualquier gas portador inerte, normalmente aire, y las variaciones en la carga de dióxido de azufre que pueden provocar niveles de descarga medios de 300 mg/m^3 . Las descargas de SO_2 provenientes de lavadores modernos más pequeños con cargas bajas suelen ser inferiores a 20 mg/m^3 y para el lavado del sulfuro de hidrógeno se alcanzan incluso niveles más bajos.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen sulfito de sodio y productos relacionados.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de eficiencia de las técnicas aplicadas para reducir SO_2 y H_2S .

Ejemplo de plantas

La planta de “sulfito” en Accrington, Reino Unido – véase la información incluida en la Tabla 7.87.

Documentación de referencia

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.3 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN DE POLVO UTILIZADOS EN LA PRODUCCIÓN DE SULFITO DE SODIO

Descripción

También se pueden producir otras pérdidas a la atmósfera a través de la manipulación de la materia prima y del producto seco. Un equipo convencional y unas buenas técnicas operativas pueden reducir de forma significativa el impacto de las mismas. Para las descargas que contienen partículas, en primer lugar se deberían tener en cuenta equipos primarios bien diseñados que retengan el producto en el proceso. Los colectores de ciclones y los filtros de mangas se deben operar y mantener perfectamente para minimizar las pérdidas de la planta de reducción. Con el fin de reducir los flujos de gas “polvoriento”, se debería tratar de evitar los bloqueos y cabe la posibilidad de que sean necesarios lechos de absorción agitados, como los lavadores de lecho fluidizado. En caso necesario, también se aplican lavadores por vía húmeda para reducir las emisiones del polvo de la manipulación de producto seco.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción sustancial de emisiones de polvo a la atmósfera.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.16.2 y la Figura 7.45. En la Sección 7.16.3 se incluye información detallada sobre los niveles de emisión de polvo a la atmósfera de los procesos de “sulfitos”. En concreto, los niveles alcanzables de las emisiones del polvo de azufre son de 1 mg/m^3 , mientras que aquellos relacionados con la manipulación del producto seco son inferiores a 20 mg/m^3 del aire de salida.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen sulfito de sodio y productos relacionados.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de eficiencia en las técnicas utilizadas para extraer el polvo del emplazamiento de “sulfitos”.

Ejemplo de plantas

La planta de “sulfito” en Accrington, Reino Unido – véase la información incluida en la Tabla 7.87.

Documentación de referencia

[61, Entec UK Limited, 2004]. Véase también el BREF sobre Sistemas de tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW)

7.16.4.4 TÉCNICAS PARA MINIMIZAR LAS DESCARGAS AL AGUA

Descripción

Proceso

Los vertidos al agua se generan fundamentalmente a través de operaciones de filtrado y del lavado de la instalación. Los procesos continuos, las operaciones exclusivas de una instalación o campaña reducen los cambios en el producto y las cargas de lavado. Su uso se ve impulsado, junto con otras técnicas que sirven para retener los materiales en el proceso (por ejemplo sistemas de tuberías autodrenantes). La mayoría de los productos de sulfito, que se analizan en esta sección, son extremadamente solubles y no se pueden recuperar fácilmente una vez que se hallan en los flujos de agua. Por este motivo, la prevención es fundamental. Se deberían tener en cuenta las técnicas para optimizar el uso del agua de lavado y minimizar los volúmenes descargados. Asimismo se ha de considerar la supervisión/tratamiento primario para el pH y los niveles de sulfito tanto para evitar daños en las infraestructuras como para minimizar el potencial de descarga de SO₂ y H₂S.

Reducción

Con una buena decantación del agua de lavado y de los flujos de reextracción de filtrado se reduce fácilmente la carga de contaminantes sólidos en los vertidos de agua. También se debería estudiar una filtración adicional si se vierte a receptores sensibles.

Ventajas medioambientales logradas

Control del pH así como la reducción del contenido de sulfatos y sólidos en suspensión en las aguas residuales vertidas al medio ambiente.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.16.2 y la Figura 7.45 más arriba. En la Sección 7.16.3 se incluye la información detallada sobre los niveles de emisión de los efluentes líquidos al agua. En especial, los niveles alcanzables de las emisiones de sulfatos y sólidos en suspensión vertidos al agua son <2.000 mg de SO₄²⁻ por litro y 500 mg de SS por litro de aguas residuales respectivamente. Los vertidos al agua/redes de alcantarillado requieren un control básico del contenido de sulfito,

del pH y del contenido en sólidos. El buen funcionamiento de las instalaciones de producción puede, incluso, ayudar a reducir todos estos parámetros.

Los residuos de sulfito y tiosulfato se tratan fácilmente añadiendo hipoclorito, que oxida las dos especies en sulfatos, y el pH mediante el tratamiento ácido/álcali, habitualmente en una instalación combinada utilizando mezcladoras en línea o secuenciales y controles automáticos de las adiciones de reactivos a través de sondas redox y de pH. El nivel de control necesario dependerá de los valores límite de emisiones requeridos y de la sensibilidad de las aguas receptoras a las descargas accidentales. No obstante, por lo general basta con emplear técnicas convencionales de tratamiento con un mantenimiento y un funcionamiento adecuado. Las técnicas para recibir, almacenar y utilizar reactivos deberían equiparse a aquellas que existen en las principales instalaciones de producción.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen sulfito de sodio y productos relacionados.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de eficiencia en las técnicas de reducción aplicadas para reducir las descargas al medio acuático.

Ejemplo de plantas

La planta de “sulfito” en Accrington, Reino Unido – véase la información incluida en la Tabla 7.87.

Documentación de referencia

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.5 DESCARGAS BAJAS AL SUELO PRODUCIDAS POR LA PRODUCCIÓN DE SULFITO DE SODIO

Descripción

El residuo de producto sólido se minimiza gracias a un buen diseño del proceso para reducir el material “fuera de especificaciones” y a una instalación de recuperación y embalaje bien diseñada. El excedente de azufre en reacciones de tiosulfato se minimiza o se retiene en forma de remanente (“residuo de cuchara”), dado que este excedente se puede perder en los sistemas de filtración. Las descargas al suelo son normalmente las opciones medioambientales preferidas dado

que la mayoría de los residuos son estables y poco peligrosos y los materiales sólidos en flujos acuosos se recuperan y se vierten preferentemente a través de este proceso.

Ventajas medioambientales logradas

Niveles mínimos de residuos sólidos en la descarga al suelo.

Efectos cruzados

No se han constatado desventajas causadas por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

Consúltese la Sección 7.16.2 y la Figura 7.45 más arriba. En la Sección 7.16.3 se incluye la información detallada sobre los niveles de emisión al suelo procedentes del proceso de tiosulfato. En concreto, las emisiones específicas de las fases de filtración de sulfitos no deberían exceder de 30 – 40 kg de residuos sólidos por tonelada de “sulfitos” producida. En algunos procesos (como la producción de tiosulfato) se generan residuos sólidos que se pueden sedimentar (cuba de sedimentación) o, a ser posible, filtrar (prensa filtro), para obtener niveles mínimos de sólidos en el vertido, donde el lodo o la torta resultante forma el principal componente de las descargas al suelo.

Aplicabilidad

Esta técnica es aplicable a las instalaciones que producen sulfito de sodio y productos relacionados.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

Elevado nivel de eficiencia en los métodos aplicados para reducir las descargas de residuos sólidos al vertedero.

Ejemplo de plantas

La planta de “sulfito” en Accrington, Reino Unido – véase la información incluida en la Tabla 7.87.

Documentación de referencia

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de sulfito de sodio y productos relacionados

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

El grupo de productos LVIC-S tratados en esta sección incluye el sulfito de sodio (Na_2SO_3), el bisulfito de sodio (NaHSO_3), el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y el metabisulfito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), así como los correspondientes compuestos inorgánicos, en donde el ión sodio correspondiente se sustituye por iones de amonio (NH_4^+) o de potasio (K^+).

Dependiendo de si el dióxido de azufre se produce en el emplazamiento (o en un emplazamiento adyacente) o se compra en forma de gas licuado, el sulfito de sodio y los productos relacionados se fabrican en la UE mediante procesos continuos o discontinuos. En estos procesos, el SO_2 se absorbe en un álcali asociado al producto primario. El problema medioambiental más significativo en la producción de sulfitos es la descarga de SO_2 gaseoso a la atmósfera.

Para la producción de sulfito de sodio con la producción de SO_2 en el emplazamiento, una MTD debe:

1. Recuperar el excedente de calor para aumentar, al menos, 1 – 1,2 toneladas de vapor de presión medio por tonelada de SO_2 producida durante la producción de dióxido de azufre gaseoso mediante la combustión de azufre (véanse las Secciones 7.16.2.2.1, 7.16.2.3.6 y 7.16.3.1.3).
2. Reducir las emisiones de sulfuro de hidrógeno del almacenamiento de azufre líquido a la atmósfera en 1 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ utilizando el lavado alcalino (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.2).
3. A fin de alcanzar un elevado rendimiento, en la producción baja en emisiones de sulfito de sodio y de productos relacionados (véanse las Secciones 7.16.2.3.10 y 7.16.4.1) se debe:
 - aplicar las técnicas disponibles integradas en el proceso, tales como la producción paralela y el uso de dióxido de azufre, que permiten minimizar las existencias de SO_2 en la instalación de sulfito de sodio
 - aplicar un buen diseño y un funcionamiento integrado de la instalación para manipular flujos más grandes de SO_2 gaseoso y flujos de ventilación implicados en un régimen del proceso a baja presión.

Para la producción de sulfito de sodio con suministro de SO_2 al emplazamiento, una MTD debe:

1. Diseñar y poner en funcionamiento de forma adecuada la instalación de sulfito de sodio, equipando el almacenamiento de SO₂ líquido bajo presión con sistemas integrales, al objeto de eliminar los peligros más importantes en las existencias, que se producen por almacenar grandes volúmenes de SO₂ licuado, y de minimizar las emisiones fugitivas y el olor producido por la descarga y la manipulación de SO₂ líquido (véanse las Secciones 7.16.2.3.1, 7.16.2.3.7, 7.16.2.3.10 y 7.16.4.1).
2. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera desde el almacenamiento de SO₂ líquido por debajo de 20 mg de SO₂/Nm³ utilizando el lavado alcalino (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.2).

Para el principal proceso de la fase de producción de sulfito de sodio y productos relacionados, una MTD debe:

1. Reducir las emisiones a la atmósfera de NH₃ generadas por la manipulación de amoniaco y por las fases de procesamiento a 5 mg NH₃/Nm³, utilizando el lavado con agua (véanse las Secciones 7.16.2.3.1, 7.16.3.2 y 7.16.3.3.1).
2. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera desde los reactores de sulfito manejando gas con baja carga/casi puro a <20 mg SO₂/Nm³ mediante el lavado alcalino (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.2).
3. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera procedentes de los reactores de sulfito que manipulan gas portador con carga elevada/ inerte a <150 mg de SO₂/Nm³ mediante el empleo de lavado alcalino, lo que permite que los compuestos de azufre se reciclen en el proceso (véanse las Secciones 7.16.3.2, 7.16.4.1 y 7.16.4.2).
4. Reciclar los flujos del gas residual del proceso obtenidos de la producción de sulfito, en concreto, los que se generan en los reactores de sulfito que manipulan gas portador con carga elevada/inerte, dentro de otros procesos de producción química, según resulte conveniente. Esto se lleva a cabo con el objeto de obtener, mediante sinergía, una producción de sulfito de sodio con emisiones bajas y productos relacionados en los complejos de la industria química donde la producción de sulfitos está integrada en otras instalaciones químicas (véanse las Secciones 7.16.3.2, 7.16.4.1 y 7.16.4.2).
5. Reducir las emisiones de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre de los reactores de tiosulfato a la atmósfera a 1 mg de H₂S/Nm³ y a <20 mg de SO₂/Nm³ respectivamente utilizando un lavado alcalino (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.2).

6. Reducir las emisiones de SO₂ a la atmósfera generadas por el almacenamiento del producto de sulfito a <20 mg SO₂/Nm³ mediante el empleo de un lavado alcalino (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.2).
7. Reducir las emisiones de polvo a la atmósfera generadas por la producción de sulfito de sodio y productos relacionados y por la manipulación de producto seco a <20 mg/Nm³ utilizando lavadores por vía húmeda (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.3).
8. Reducir el contenido de sulfatos y sólidos en suspensión en las aguas residuales a <2 g SO₄⁼ por litro de aguas residuales y a 0,1 – 0,3 g de sólidos en suspensión por litro de aguas residuales vertidas al medio acuático respectivamente, aplicando medidas integradas en el proceso (procesos continuos, operaciones exclusivas de la instalaciones o de campaña para reducir los cambios en el producto) y medidas preventivas (decantación de agua de lavado, operaciones de reextracción de filtrado, tratamiento añadiendo hipoclorito de sodio, etc.) – véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.4.
9. Reducir los residuos sólidos originados por la producción de sulfitos, en especial por la producción de tiosulfatos a 30– 40 kg de residuos sólidos por tonelada producida de sulfitos, utilizando tanques de decantación o, preferentemente, sistemas de filtro prensa a fin de lograr niveles mínimos de sólidos en la descarga (véanse las Secciones 7.16.3.2 y 7.16.4.5).

7.17 Óxido de cinc

7.17.1 Información general

7.17.1.1 INTRODUCCIÓN

El óxido de cinc se utiliza fundamentalmente en la industria del caucho como activador en el proceso de vulcanización. El ZnO también se usa como agente activo en productos farmacéuticos y cosméticos así como en pinturas [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005].

El óxido de cinc es un material importante en la composición del caucho [6, CEFIC, 2002]. Se utiliza en todos los tipos de caucho interrelacionados con el azufre. Una de las aplicaciones más importantes del óxido de cinc se halla en los productos de vidrio y cerámicos. El óxido de cinc absorbe la luz ultravioleta y se utiliza como pantalla solar en productos farmacéuticos y cosméticos. También se aplica para curar heridas, en forma de bacteriostato, en tiritas médicas y cremas para bebés y lociones de calamina. En pinturas, se utiliza fundamentalmente

como inhibidor de la corrosión. El cinc es un oligoelemento vital y el óxido de cinc es unos de los principales aditivos de cinc en fertilizantes, piensos para animales y suplementos vitamínicos para personas. También se emplea en cemento dental. Por último, el óxido de cinc actúa como catalizador en reacciones de desulfuración, alquilación, oxidación, hidrogenación.

El óxido de cinc se produce mediante procesos directos e indirectos y, en pequeñas cantidades, también mediante un proceso químico húmedo [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

El proceso directo o americano

Los portadores de cinc oxidado (tales como desescoriado, cenizas de galvanizado o residuos del proceso indirecto) se utilizan en este proceso como material de partida. En este proceso, el material de partida (compuestos de cinc oxidado) se reduce primero con carbono y, a continuación, se oxidan los vapores metálicos mediante la combustión con aire para producir óxido de cinc. La pureza del óxido de cinc del proceso americano es normalmente algo inferior que la del proceso francés. Se pueden producir distintas purezas mediante fraccionamiento [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – véase también la Sección 7.17.2.1.

El proceso indirecto o francés

En este proceso, el material de partida es el metal de cinc (con una pureza de 92 – 99,995%), un metal refinado de residuos y desechos metálicos. En este proceso, el metal de cinc se funde, se vaporiza mediante ebullición y se oxida con aire en estado de vapor a óxido de cinc. La primera fase del proceso se efectúa en recipientes de reacción calentados directamente como retortas o en columnas de refinación vertical con una rectificación muy efectiva. Posteriormente, el vapor de cinc se quema (oxida) para producir óxido de cinc, que se precipita de la mezcla de ZnO/aire en cámaras de decantación, en donde tiene lugar el fraccionamiento de las partículas de óxido de cinc dependiendo de su tamaño [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989] – véase también la Sección 7.17.2.2.

Proceso químico húmedo

Este proceso se efectúa precipitando carbonato de cinc, carbonato básico o hidróxido de cinc que se lava, se filtra y se seca. El producto de ZnO se obtiene mediante un proceso de calcinación continuo. A temperaturas de calcinación bajas se producen partículas especialmente finas, el denominado óxido de cinc transparente. Dependiendo del proceso de calcinación, se pueden obtener pequeñas cantidades de carbonato de cinc o hidróxido de cinc [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – véase la Sección 7.17.4.3.

7.17.1.2 INFORMACIÓN BÁSICA SOBRE LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE CINC

Las tres aplicaciones principales del óxido de cinc tienen lugar en la fabricación de compuestos de caucho. El óxido de cinc se utiliza en todos los tipos de caucho que están interrelacionados con el azufre, y en los productos de vidrio y cerámicos. En la Sección 7.17.1.1 ya se han mencionado otras aplicaciones [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

En la Europa de los 15, se pueden identificar un total de 20 productores de óxido de cinc que operan en un total de 25 centros de producción con una capacidad de producción global de 265.000 toneladas al año – véase la Tabla 7.91.

País	Planta productora
Italia	IT-1
España	ES-1
España	ES-2
Alemania	DE-1
Alemania	DE-2
Italia	IT-2
Italia	IT-3
Bélgica	BE-1
Reino Unido	UK-1
Portugal	PT-1
España	ES-3
Reino Unido	UK-2
Alemania	DE-3
Italia	IT-4
Reino Unido	UK-3
Reino Unido	UK-4
España	ES-4
Francia	FR-1
Alemania	DE-4
España	ES-5
Bélgica	BE-2
España	ES-6
Países Bajos	NL-1
Bélgica	BE-3
Austria	AT-1
Capacidad total anual en la Europa de los 15 *	265 kt al año

Tabla 7.91: Centros de producción de óxido de cinc en la Europa de los 15
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

La demanda anual de mercado para la UE se estima en 260.000 t de óxido de cinc. El volumen de exportaciones a países que no pertenecen a la Europa de los 15 se acerca a las 19.000 toneladas al año. El volumen total de importaciones a la Europa de los 15 superó las 68.000 toneladas en 2002. Las importaciones a la Europa de los 15 proceden principalmente de China, y el mercado español se está viendo fuertemente afectado por este hecho (en la industria cerámica española se consumen aproximadamente 22.000 toneladas al año). Tal y como se señala en la Tabla 7.91, la capacidad anual de las instalaciones son confidenciales y, por consiguiente, no se puede hacer público el tamaño típico de una instalación de óxido de cinc en la Europa de los 15. La capacidad de las instalaciones que producen óxido de cinc en la Europa de los 15 puede variar de 2.000 a 40.000 toneladas al año. En los últimos años, ha disminuido la inversión de capital en la producción de óxido de cinc en la Europa de los 15. Se han cerrado cinco instalaciones y desde 1999 no se ha construido ninguna instalación nueva [6, CEFIC, 2002].

7.17.2 Procesos industriales empleados

El óxido de cinc se produce mediante proceso directo (11% de la capacidad total de producción de óxido de cinc en la Europa de los 15) e indirecto (83%), así como mediante el proceso químico húmedo (6%).

La Figura 7.46 contiene un diagrama de flujo simplificado de estos procesos.



Figura 7.46: Principales procesos para la producción de óxido de cinc
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

En la Sección 7.17.1.1 ya se ha descrito el proceso directo o americano, el proceso indirecto o francés y el proceso químico húmedo por lo que no es necesario repetir esta información.

Los distintos procesos, así como las diversas alternativas para los procesos de producción y las diferentes materias primas utilizadas, dan como resultado una gran variedad de tipos de óxido de cinc con distintos tamaños de partículas y contenidos de impurezas.

Cabe señalar que fuera de la Europa de los 15, el óxido de cinc también se produce mediante proceso pirogénico en un horno especialmente diseñado denominado Larvik. Los detalles sobre este proceso no se mencionan en esta sección debido a la falta de información.

En el proceso directo e indirecto, el óxido se recoge en cámaras de filtros y finalmente se embala en grandes bolsas o en sacos de papel, en forma de polvo o como material granulado. Por su parte, el material obtenido del proceso húmedo se recoge en tolvas, una vez llevada a cabo la calcinación, y se envasa directamente. Las emisiones a la atmósfera se deben fundamentalmente al gas de combustión proveniente de los diferentes tipos de hornos e incluyen principalmente NO_x y SO_x, dependiendo de la calidad del carbón, el fueloil o el gas empleado [85, EIPPCB, 2004-2005].

Son también muy frecuentes las emisiones de polvo por la manipulación del carbón, las materias primas que contienen cinc y óxido de cinc. Para los procesos térmicos, directos e indirectos, no hay vertidos al agua, dado que no se utiliza agua del proceso. La generación de residuos depende del proceso utilizado y de la calidad de la materia prima, por ejemplo carbón y materia prima de cinc. Todos los residuos que contienen cinc se reciclan excepto la escoria procedente del proceso americano. Esta escoria se dirige al vertedero o se utiliza en otras aplicaciones, como en materiales de construcción de carretera.

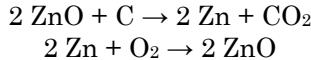
Los procesos industriales empleados en la producción de óxido de cinc se describen detalladamente más abajo.

7.17.2.1 *Proceso directo*

En lo que respecta al proceso directo (americano), se pueden utilizar como materiales de partida distintos materiales de óxido que contienen cinc (bajo contenido de plomo y cloro, por ejemplo, óxido de escoria derivado del tratamiento de cenizas de galvanizado), así como residuos de óxido del proceso indirecto. Estos se

reducen en un horno rotatorio a una temperatura de 1.000 °C con coque y añadiendo cal. El cinc se volatiza y el vapor de cinc se oxida directamente.

Las ecuaciones químicas básicas que rigen este proceso son:



El óxido de cinc resultante se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

En la Figura 7.47 se observa el diagrama de flujo que muestra la producción de ZnO mediante el proceso directo.

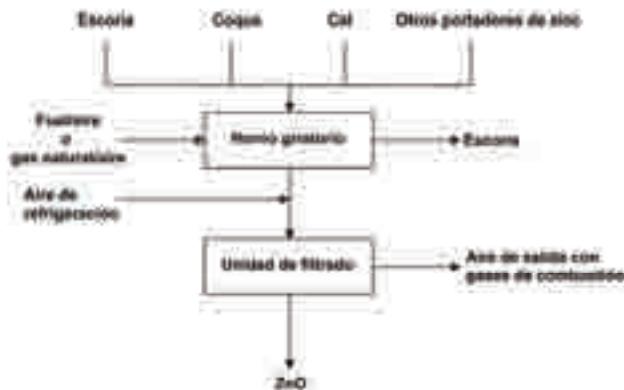


Figura 7.47 : Diagrama de flujo que muestra la producción de ZnO mediante el proceso directo [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

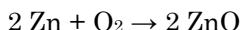
7.17.2.2 PROCESO INDIRECTO

El grupo de procesos tecnológicos dentro del proceso indirecto (francés) abarca cinco opciones, dependiendo del tipo de variante del proceso o del reactor principal utilizado. Los procesos son los siguientes:

- electrotérmico
- mufla
- rectificación
- retorta
- horno rotatorio.

7.17.2.2.1 *Electrotérmico*

El cinc de elevada pureza se funde primero y se alimenta en el horno electrotérmico formado por una columna de coque metalúrgico incluida en una chimenea refractaria, montada con electrodos inferiores y superiores. Cuando una corriente eléctrica fluye entre los electrodos, la resistencia eléctrica del coque provoca que la temperatura ascienda lo suficiente para vaporizar el cinc fundido. El vapor de cinc se dirige a una cámara de combustión revestida con ladrillos donde puede reaccionar (quemar) con oxígeno (aire). La ecuación química básica que rige este proceso es:



El óxido de cinc obtenido se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

En la Figura 7.48 se muestra el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción electrotérmica de ZnO.

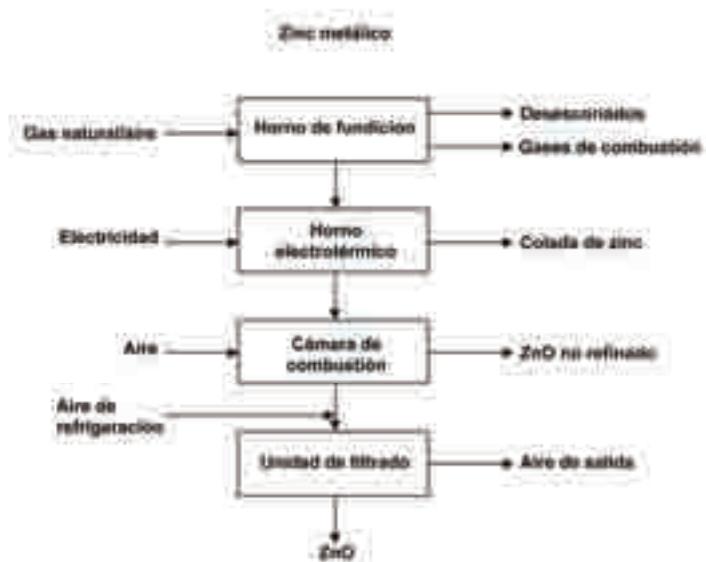
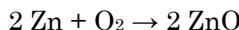


Figura 7.48 : Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción electro térmica de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.2 Mufla

En el proceso de mufla, el cinc de calidad especial (SHG) se coloca en un horno de fusión, donde se fusiona y posteriormente se transfiere como cinc líquido al vaporizador (hornos de arco de mufla). El vapor de cinc se oxida externamente en una cámara de combustión. La ecuación química básica que rige este proceso es:



El óxido de cinc resultante se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

En la Figura 7.49 se presenta el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO en horno de mufla.

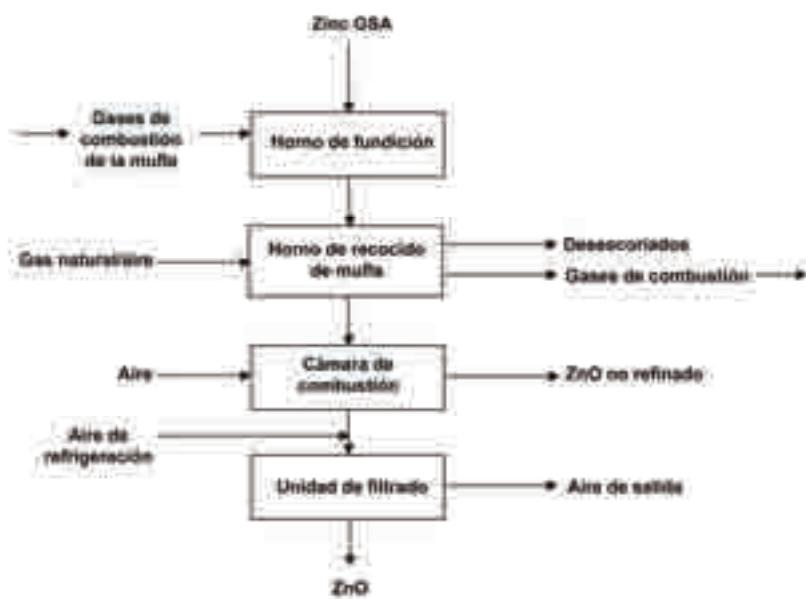
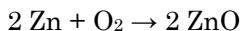


Figura 7.49: Diagrama de flujo del proceso de la producción de ZnO en hornos de mufla [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.3 Rectificación

También se puede producir óxido de cinc utilizando cinc secundario o primario siempre y cuando se haya separado previamente el cadmio. Se utiliza la rectifi-

cación para la vaporización. A tal efecto, se aplica el método de destilación de Nueva Jersey. Mientras que el zinc primario se emplea directamente para este tipo de destilación, el zinc secundario necesita ser fundido y segregado (proceso Seiger) antes de ser destilado. En el proceso de rectificación, el vapor de zinc se genera con una pureza muy elevada que se condensa con nitrógeno para formar polvo de zinc o se quema con aire para obtener óxido de zinc. La ecuación química básica que rige este proceso es:



El óxido de zinc resultante se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

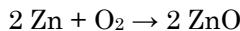
En la Figura 7.50 se presenta el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso de rectificación.



Figura 7.50: Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso de rectificación
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.4 **Retorta**

En el proceso de retorta (proceso de crisol), el metal de zinc secundario o primario se coloca inicialmente en un horno de retorta y posteriormente se funde y se vaporiza. El metal de zinc se puede fundir en primer lugar en un horno de fusión separado y posteriormente se transfiere a la retorta para su vaporización. El vapor de zinc se oxida externamente. La ecuación química básica que rige este proceso es:



El óxido de zinc resultante se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

En la Figura 7.51 se indica el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO en retortas

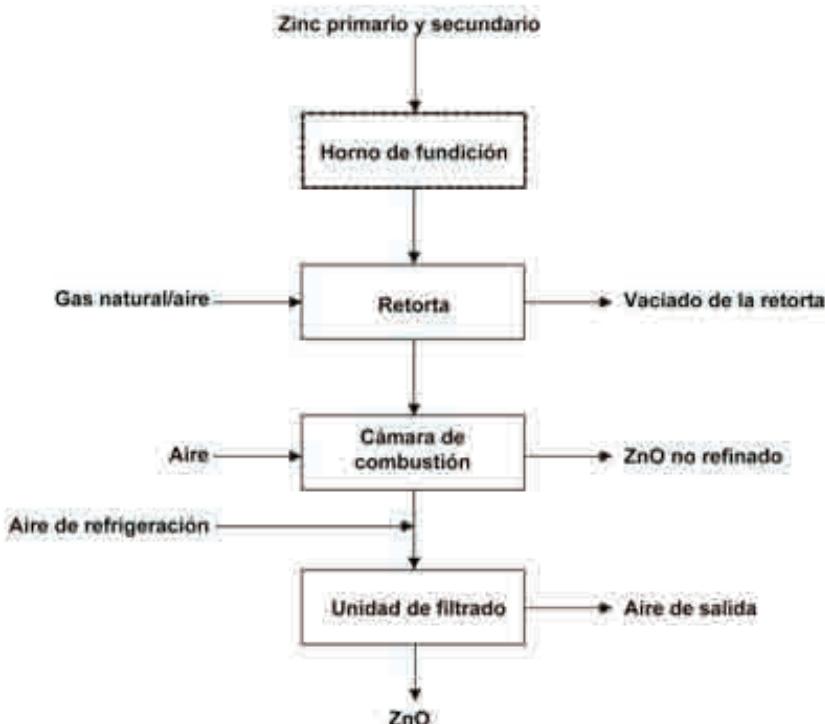
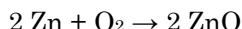


Figura 7.51: Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO en retortas [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.2.5 Horno rotatorio

Las barras de cinc secundario se colocan en el horno con tambor rotatorio. Dentro del horno, el cinc se oxida parcialmente en óxido de cinc bajo una atmósfera controlada. La reacción exotérmica del cinc con oxígeno proporciona el calor suficiente para fundir y vaporizar el material de entrada metálico. Posteriormente, el vapor de cinc se oxida completamente fuera del horno en una cámara de combustión. La ecuación química básica que rige este proceso es:



El óxido de cinc resultante se recoge posteriormente en filtros de mangas después de enfriar el aire de escape y, a continuación, se envasa en sacos de papel y grandes bolsas.

En la Figura 7.52 se indica el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO en hornos rotatorios.

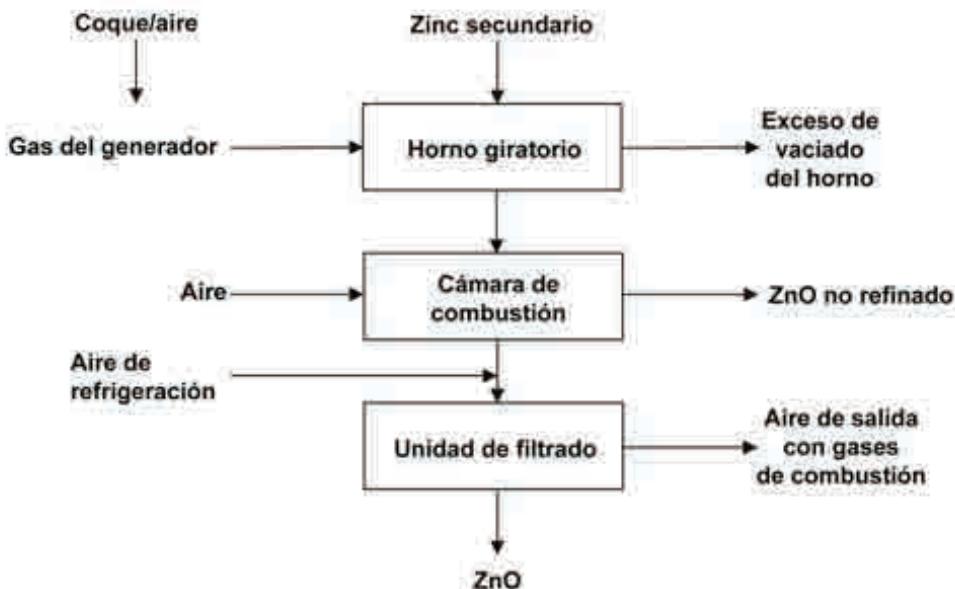
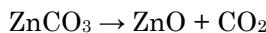
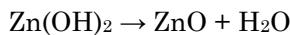
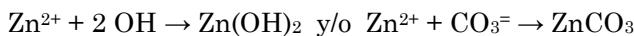


Figura 7.52: Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción ZnO en hornos rotatorios [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.3 Proceso químico húmedo

En el proceso químico húmedo, el material de partida suele ser una solución que contiene cinc, que se obtiene como producto combinado de la ditionita o de la síntesis del derivado de la ditionita. Asimismo, las soluciones de sales de cinc purificadas (fundamentalmente sulfato o cloruro) se utilizan para sintetizar cantidades de óxido de cinc muy puras. El hidróxido de cinc y/o el carbonato se precipitan a partir de las soluciones añadiendo alcalinos. Por último, el óxido de cinc se genera mediante calcinación (deshidratación, descarboxilación). La descomposición térmica del acetato de cinc también provoca óxido de cinc. Las ecuaciones químicas simplificadas que rigen los principales procesos húmedos son:



En la Figura 7.53 se observa el diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso químico húmedo.

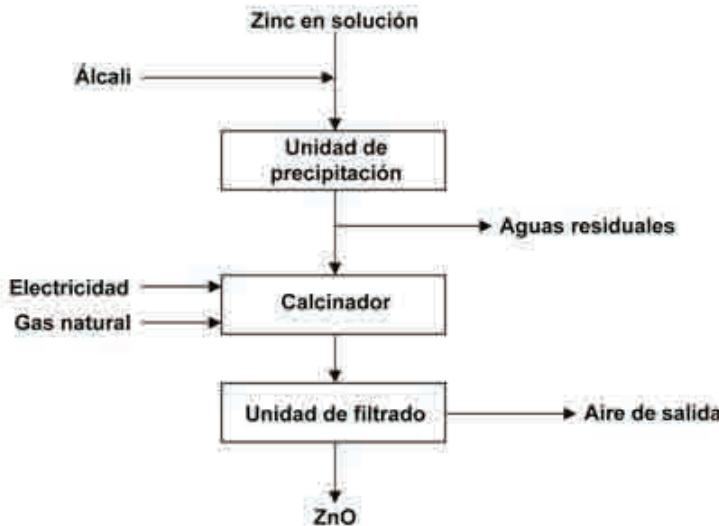


Figura 7.53: Diagrama de flujo del proceso que muestra la producción de ZnO mediante el proceso químico húmedo [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.3 Consumo actual y niveles de emisión

En esta sección, se resume brevemente el consumo actual y los niveles de emisión y se abordan ciertos aspectos clave sobre los problemas medioambientales. Para más información sobre el consumo y las emisiones, consultense las secciones específicas relativas al proceso indicadas más arriba.

Se puede asumir que las emisiones al suelo son nulas para todos los procesos de producción de óxido de cinc, sin embargo, el índice y el alcance de la descarga a la atmósfera y del vertido al agua difieren entre estos procesos. Los procesos pirometalúrgicos (directos e indirectos) (véanse las Secciones 7.17.2.1 y 7.17.2.2) únicamente implican emisiones a la atmósfera, mientras que en el proceso químico húmedo (Sección 7.17.2.3), se deben tener en cuenta los vertidos al agua dependiendo del material de partida empleado.

Más del 85% del óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias (es decir, cinc refundido, impurezas superiores o inferiores, cenizas de cinc, descorriados, soluciones de cinc de subproducto, etc.). Para la producción de óxido de cinc de calidad farmacéutica se utiliza cinc de calidad especial (99,995% de cinc). Todos los subproductos generados se pueden reciclar íntegramente.

Se necesita entrada de energía externa para la producción de óxido de cinc únicamente durante la fase de vaporización del cinc. Para el calentamiento directo o indirecto, se utiliza gas o gasoil. La maquinaria auxiliar, como los ventiladores de cámara de filtros, funcionan con electricidad.

En el borrador de la 29^a ATP de la Directiva comunitaria 67/548/CEE, se clasifica al óxido de cinc como una sustancia peligrosa para el medio ambiente. El cinc y los compuestos de cinc han sido objeto de una evaluación integral de riesgos llevada a cabo de conformidad con la regulación 793/93/CEE.

En la Tabla 7.92 se presentan las emisiones a la atmósfera correspondientes a los distintos procesos, de acuerdo con los datos del año 2002, por los productores de óxido de cinc. Mientras que las emisiones de polvo son importantes para los sistemas de filtración de productos, las emisiones de SO₂, NO_x y CO₂ están relacionadas con gases de combustión derivados de sistemas de calefacción. No obstante, en el caso de procesos directos y de hornos rotatorios, se combinan estos flujos de escape.

En la Tabla 7.92 se indican las emisiones específicas a la atmósfera por una tonelada de ZnO producida.

Proceso	Volumen de aire de escape	Polvo	SO ₂	NOx	CO ₂
	m ³ /t ZnO	g/t	g/t	g/t	kg/t
	(sistemas de filtración de producto)				(gases de combustión)
Electrotérmico	<97.000	690	<150	<125	<130
Mufla	100.000	250	200	300	450
Rectificación	36.300	250	64	830	950
Retorta	85.000	<50	200	<500	418
Químico húmedo 1/2	34.000	725	200	nd	nd
	(aire de escape y gases de combustión combinados)				
Directo	60.000	<50	625	<750	875
Horno rotatorio	66.000	165	200	300	330

Notas:
SO₂: valores estimados, NOx: valores medidos y estimados, CO₂: valores calculados basados en el consumo de carbón, gas o petróleo; polvo: valores medidos, nd: no hay datos; proceso químico húmedo: un productor presentó como típicas las emisiones nulas a la atmósfera para este proceso tan especial con una capacidad muy limitada de producción y los datos procedían de dos instalaciones distintas

Tabla 7.92: Emisiones a la atmósfera por una tonelada de ZnO producida por diversos procesos [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Los diversos procesos pirometalúrgicos no generan vertidos al agua. Por el contrario, es evidente que el proceso químico húmedo no produce emisiones a la atmósfera. Sin embargo, en los procesos químicos húmedos se pueden producir vertidos al agua, tal y como se indica en la Tabla 7.93.

Proceso	Volumen de aguas residuales	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DQO
	m ³ /t ZnO	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
Directo	0	0	0	0	0	0	0
Electrotérmico	0	0	0	0	0	0	0
Mufla	0	0	0	0	0	0	0
Rectificación	0	0	0	0	0	0	0
Retorta	0	0	0	0	0	0	0
Horno rotatorio	0	0	0	0	0	0	0
Químico húmedo 1	25	875 ^a	1.000 ^b	0	0	0	0
Químico húmedo 2	0	0	0	0	0	0	0

Notas: proceso químico húmedo 1: a: si se parte de la solución de cloruro de cinc; b: si se parte de la solución de sulfato de cinc; proceso químico húmedo 2: reciclado completo de aguas residuales, cuando el óxido de cinc se produce como subproducto

Tabla 7.93: Vertidos específicos al agua por una tonelada de ZnO producida mediante diversos procesos [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

En la Tabla 7.94 se indican las emisiones de residuos sólidos por una tonelada de ZnO producida. Únicamente el proceso directo obtiene residuos en forma de escoria, que se vierte bien en un vertedero o se utiliza en la construcción de carreteras. En todos los otros procesos no se emiten residuos sólidos dado que todos los subproductos se reutilizan completamente.

Proceso	Materia prima	Residuo	Naturaleza del residuo	Destino del residuo	Proporción reutilizada
	kg/tonelada	kg/tonelada	-	-	%
Directo	1.110	200	escoria	Construcción de carreteras /vertedero	0
Indirecto					
Electrotérmico	903	106	impurezas	reciclado	100
Mufla	830	30 (*)	impurezas	reciclado	100
Rectificación	938	134	impurezas	reciclado	100
Retorta	900	98	impurezas	reciclado	100
Horno rotatorio	1.105	360	impurezas	reciclado	100
Químico húmedo 1/2	1.700	20	lodo	reciclado	100

Notas: Datos de los valores medios calculados para el proceso, naturaleza de los residuos; impurezas y otros subproductos que incluyen cinc para el reciclado completo; (*) Información de "Sachbiland Zink, publicada en 2001, RWTH Aachen.

Tabla 7.94: Emisiones de residuos sólidos por una tonelada de ZnO producida [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Tal y como se muestra en la Tabla 7.95, el consumo de energía por una tonelada de ZnO producida varía ligeramente entre los distintos procesos.

Proceso	Electricidad	Coque	Fueloil	Gas	Consumo total de energía
	kWh/tonelada	kg/tonelada	kg/tonelada	m ³ /tonelada	GJ/tonelada
Directo	155	250	120*	150*	13,0
Indirecto					
Electrotérmico	919	0	0	54	5,2
Mufla	120	0	0	230	8,6
Rectificación	501	0	0	355	14,4
Retorta	247	0	0	224	9,3
Horno rotatorio	198	100	0	7	3,8
Químico húmedo 1/2	220	0	0	332	14,0

Notas: Consumo de energía y consumo total de energía: valores medios calculados; * como la fuente de energía para este tipo del proceso, se utiliza gas o fueloil de forma alternativa

Tabla 7.95: Consumo de energía por tonelada de ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.4 Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD

Introducción: Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD – véase la Sección 7.1.4

Tal y como se ha indicado anteriormente, los tres procesos principales son comunes para la producción de óxido de cinc. En las secciones anteriores no se ha realizado una nueva división en subprocesos para los procesos químicos húmedos y directos. Para el proceso indirecto se han descrito cinco procesos importantes diferentes: proceso electrotérmico, de mufla, de rectificación, de retorta y de horno rotatorio.

Se deberían tener en cuenta los tres procesos de producción principales descritos más arriba (directo, indirecto – conjuntamente con sus cinco procesos – y químico húmedo) a la hora de determinar las MTD para la producción de óxido de cinc, dado que todos ellos son procesos que se aplican en la práctica industrial en toda la Unión Europea con el objetivo de ahorrar energía y reducir el impacto en el medio ambiente [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Las distintas técnicas para producir óxido de cinc forman parte de la cadena de reciclado del cinc. Si se parte de los distintos residuos que incluyen cinc secundario, todos los procesos son comparables con respecto al consumo de energía y a las emisiones. Todos los residuos procedentes de las distintas técnicas se pueden

utilizar como materias primas en otros procesos. Únicamente se genera escoria inerte en el proceso directo pero este proceso está especialmente vinculado al reciclado de residuos de óxido de cinc [85, EIPPCB, 2004-2005].

Se debería destacar que los últimos avances en el sector industrial del óxido de cinc pretenden mejorar fundamentalmente la fiabilidad de las tecnologías de reducción ya existentes [62, CEFIC-ZOPA, 2004]:

- suministros de energía de emergencia que mantendrán los filtros de extracción de polvo del aire en funcionamiento, incluso en el caso de periodos de parada de energía eléctrica;
- para procesos químicos húmedos que producen aguas residuales, la supervisión continua de los efluentes vertidos al agua permite proteger el medio ambiente e iniciar medidas neutralizadoras cuando se puedan producir fallos.

Además de lo indicado anteriormente, la mayoría de las instalaciones de producción existentes se regirán por la Directiva Seveso II. Esta Directiva [23, El Consejo de la UE, 1996], sobre el control de los principales riesgos accidentales que implican las sustancias peligrosas, tiene como objetivo la prevención de los principales accidentes y la limitación de sus consecuencias para el hombre y para el medio ambiente.

7.17.4.1 PROCESO DIRECTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE CINC

Descripción

En el proceso directo o americano, se utilizan, como material de partida, los portadores de cinc oxidado (tales como desescoriado, cenizas de galvanizado o residuos del proceso indirecto). En este proceso, el material de partida (compuestos de cinc oxidado) se reduce primero con carbono y a continuación se oxidan los vapores metálicos mediante la combustión en el aire para producir óxido de cinc.

Para más información véanse las Secciones 7.17.1.1, 7.17.2 y en concreto, 7.17.2.1. Consultese también la Figura 7.46 y la figura 7.47 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera y vertidos sólidos). Más del 85% de óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias, es decir, cinc refundido, impurezas superiores o inferiores, cenizas de cinc, descoriados, soluciones de cinc de subproducto, etc.

Efectos cruzados

Tal y como se muestra en la Figura 7.94, el proceso directo obtiene residuos en forma de escoria que se usan preferentemente en la construcción de carreteras o, en caso de restricciones, se envía al vertedero.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo: 220 g/t
- SO₂: 625 g/t
- NO_x: 300 g/t
- CO₂: 875 kg/t
- consumo total de energía: 13 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso directo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (NL-1), Países Bajos.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2 PROCESOS INDIRECTOS UTILIZADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE CINC

7.17.4.2.1 *Proceso electrotérmico*

Descripción

Tal y como se describe en las Secciones 7.17.1.1, 7.17.2 y, en concreto, 7.17.2.2.1. Consultese también la Figura 7.46 y la figura 7.48 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera). A excepción de una instalación en el Reino Unido, que fabrica productos de tipo farmacéutico a partir de metal primario de elevada pureza, la mayor parte del óxido de

cinc se produce a partir de materias primas secundarias. No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso indirecto electrotérmico:

- polvo: 690 g/t
- SO₂: <150 g/t
- NO_x: <125 g/t
- CO₂: <130 kg/t
- consumo total de energía: 5,2 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso indirecto utilizando el proceso electrotérmico.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (UK-4), Reino Unido.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.2 Proceso de mufla

Descripción

Tal y como se describe en la Secciones 7.17.1.1, 7.17.2 y, en concreto, 7.17.2.2.2. Consultese también la Figura 7.46 y la Figura 7.49 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera). Una parte importante del óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias. No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo – 250 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 450 kg/t
- consumo total de energía – 8,6 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso indirecto utilizando el proceso de mufla.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando los residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (UK-2), Reino Unido.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.3 Proceso de rectificación

Descripción

Tal y como se describe en la Secciones 7.17.1.1, 7.17.2, y en concreto, 7.17.2.2.3. Consultese también la Figura 7.46 y la figura 7.50 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera). Una parte importante del óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias. No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo – 250 g/t
- SO₂ – 64 g/t
- NO_x – 830 g/t
- CO₂ – 950 kg/t
- consumo total de energía – 14,4 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso indirecto utilizando el proceso de rectificación.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (DE-4), Alemania.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.4 Proceso de retorta

Descripción

Tal y como se describe en la Secciones 7.17.1.1, 7.17.2, y en concreto, 7.17.2.2.4. Consultese también la Figura 7.46 y la figura 7.51 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera). Una parte importante del óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias. No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo – 500 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 418 kg/t
- consumo total de energía – 9,3 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso indirecto utilizando el proceso de retorta.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (ES-3), España.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.5 Proceso de horno rotatorio

Descripción

Tal y como se describe en la 7.17.1.1, 7.17.2 y, en concreto, 7.17.2.2.5. Consultese también la Figura 7.46 y la Figura 7.52 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera). Una parte importante del óxido de cinc se produce a partir de materias primas secundarias. No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo – 165 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 330 kg/t
- consumo total de energía – 3,8 GJ/t.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen ZnO mediante el proceso indirecto que utiliza el proceso de horno rotatorio.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando residuos de óxido de cinc, lo que mejora la eficiencia del proceso, el ahorro de energía y la reducción de las emisiones a la atmósfera.

Ejemplo de plantas

Planta de óxido de cinc (DE-3), Alemania.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.3 PROCESO QUÍMICO HÚMEDO DE LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE CINC

Descripción

En el proceso químico húmedo, el material de partida suele ser una solución que contiene cinc. Asimismo, las soluciones de sales de cinc purificado, predominan-

temente sulfato ($ZnSO_4$) o cloruro ($ZnCl_2$), se utilizan para sintetizar calidades de óxido de cinc muy puras. El hidróxido de cinc y/o carbonato se precipita posteriormente a partir de las soluciones añadiendo alcalinos. Por último, el óxido de cinc se genera mediante calcinación.

Véanse las Secciones 7.17.1.1, 7.17.2 y, en concreto, 7.17.2.3. Consultese también la Figura 7.46 y la Figura 7.53 más arriba.

Ventajas medioambientales logradas

Reducción del impacto en el medio ambiente (emisiones a la atmósfera y al agua). Una parte importante del óxido de cinc se produce a partir de la solución que contiene cinc que se obtiene como producto combinado de la síntesis de las sales de ácido hiposulfuroso ($H_2S_2O_4$). No hay vertidos al agua o al suelo. Se reciclan todos los residuos que contienen cinc.

Efectos cruzados

No se han constatado inconvenientes causados por la implementación de esta técnica.

No obstante, aparte de las emisiones a la atmósfera, al igual que en todos los demás procesos de ZnO , en el proceso químico húmedo también hay vertidos al agua.

Datos operativos

A continuación se indican las emisiones específicas a la atmósfera y la información sobre el consumo de energía del proceso directo:

- polvo – 725 g/t
- SO_2 – 200 g/t
- NO_x – No se han aportado datos
- CO_2 – No se han aportado datos
- consumo total de energía – 14 GJ/t.

A continuación se muestran los vertidos específicos al agua del proceso directo:

- cloruros – 875 kg/t ZnO cuando se parte de la solución de $ZnCl_2$
- sulfatos – 1.000 kg/t ZnO cuando se parte de la solución de $ZnSO_4$.

No obstante, cabe señalar que cuando el óxido de cinc se produce como subproducto, es posible lograr un reciclado completo de las aguas residuales.

Aplicabilidad

Aplicable a todas las instalaciones que producen óxido de cinc mediante el proceso químico húmedo.

Economía

No se han aportado datos.

Impulsores de la implementación

La protección del medio ambiente utilizando soluciones de cinc de otros procesos, lo que mejora la eficiencia del proceso de la producción de ZnO, el ahorro de energía y la reducción de vertidos al agua.

Ejemplo de instalaciones

Instalación de óxido de cinc (DE-2), Alemania.

Documentación de referencia

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.5 Mejores técnicas disponibles para la fabricación de óxido de cinc

Para obtener información general sobre cómo comprender una sección MTD y su contenido, véase la Sección 7.1.5.

En la actualidad, el óxido de cinc se produce en la UE utilizando tres procesos principales y varios procesos tecnológicos: el proceso directo, el proceso indirecto (que abarca cinco procesos tecnológicos) y, en parte, el proceso químico húmedo.

No obstante, dentro del grupo de los cinco procesos indirectos, algunos procedimientos pueden ofrecer distintivas ventajas en lo que concierne a las emisiones específicas o a los requisitos de energía. Es probable que alguna instalación nueva de ZnO, basada en el proceso indirecto, adopte uno de estos cinco procesos, aunque se han de tener en cuenta otros factores, en concreto, la ubicación específica, la fuente de energía disponible, la inversión necesaria para la construcción de la nueva planta, la vida útil de las plantas y el factor onstream de las instalaciones sobre una base anual.

Habida cuenta de la complejidad de dicha elección, ninguno de los procedimientos se clasifica como MTD. Las conclusiones sobre las MTD se presentan en paralelo en el grupo de los cinco procesos indirectos de ZnO.

Dado que algunas de las características de los siete procesos de ZnO mencionados más arriba son comunes a la vez que distintivos y diferenciados, se extraen conclusiones sobre las MTD de forma parcialmente conjunta y parcialmente en paralelo, tal y como se muestra a continuación.

Para la producción de óxido de cinc mediante procesos pirometalúrgicos directos e indirectos, una MTD debe:

1. Instalar y mantener adecuadamente el sistema de emergencia del suministro de energía, a fin de conservar los filtros de mangas en funcionamiento incluso en el caso de interrupciones en el suministro de energía eléctrica (véase la Sección 7.17.4).

Para la producción de óxido de cinc mediante el proceso directo, una MTD debe:

1. Maximizar el uso de materias primas secundarias que contienen cinc, reducir de forma generalizada el impacto en el medio ambiente causado por los sectores que producen cinc y óxido de cinc (ahorro de energía, reducción de las emisiones a la atmósfera y de los vertidos al vertedero) – véanse las Secciones 7.17.2.1, 7.17.3 y 7.17.4.1.
2. Mantener la relación óptima entre la mezcla de materias primas alimentadas al horno rotatorio (compuestos de óxido de cinc secundario, coque y cal) y mejorar la eficiencia del proceso en las fases de reducción y oxidación mediante el control avanzado de los parámetros del proceso. Lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.1, 7.17.3 y 7.17.4.1):
 - emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,05 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones a la atmósfera de los gases de combustión, procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a $\text{SO}_2 < 0,6 \text{ kg/tonelada}$ de producto de ZnO, $\text{NO}_x < 0,75 \text{ kg/tonelada}$ de producto de ZnO, $\text{CO}_2 < 875 \text{ kg/tonelada}$ de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 13 GJ/tonelada de producto de ZnO;
 - la cantidad total de escoria generada en el proceso reducida por debajo de 200 kg/tonelada de producto de ZnO.

Para la producción de óxido de cinc mediante los procesos directos, una MTD debe:

1. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso indirecto electrotérmico mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.2, 7.17.3 y 7.17.4.2):

- emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,7 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones a la atmósfera de los gases de combustión procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a: SO₂ <0,15 kg/tonelada de producto de ZnO, NO_x <0,125 kg/tonelada de producto de ZnO, CO₂ <130 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 5,2 GJ/tonelada de producto de ZnO.
2. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso indirecto de mufla mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.2, 7.17.3 y 7.17.4.2):
- emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,25 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones a la atmósfera de los gases de combustión, procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a: SO₂ <0,2 kg/tonelada de producto de ZnO, NO_x <0,3 kg/tonelada de producto de ZnO, CO₂ <450 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 8,6 GJ/tonelada de producto de ZnO.
3. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso indirecto de rectificación, mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.2, 7.17.3 y 7.17.4.2):
- emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,25 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones a la atmósfera de los gases de combustión, procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a: SO₂ <0,1 kg/tonelada de producto de ZnO, NO_x <0,8 kg/tonelada de producto de ZnO, CO₂ <950 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 14,4 GJ/tonelada de producto de ZnO.
4. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso indirecto de retorta, mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.2, 7.17.3 y 7.17.4.2):
- emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,05 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;

- emisiones a la atmósfera de los gases de combustión procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a: SO₂ <0,2 kg/tonelada de producto de ZnO, NO_x <0,5 kg/tonelada de producto de ZnO, CO₂ <420 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 9,3 GJ/tonelada de producto de ZnO.
5. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso indirecto de horno rotatorio, mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.2, 7.17.3 y 7.17.4.2):
- emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,17 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones a la atmósfera de los gases de combustión, procedentes de sistemas de calefacción, reducidas a: SO₂ <0,2 kg/tonelada de producto de ZnO, NO_x <0,3 kg/tonelada de producto de ZnO, CO₂ <330 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 3,8 GJ/tonelada de producto de ZnO.

Para la producción de óxido de cinc mediante el proceso químico húmedo, una MTD debe:

1. Instalar y mantener de forma adecuada la supervisión continua de los efluentes al agua para proteger el medio acuático e iniciar medidas neutralizadoras en caso de que se produzcan fallos (véase la Sección 7.17.4).
2. Mejorar la eficiencia del proceso en la producción de óxido de cinc a través del proceso químico húmedo, mediante el control avanzado de los parámetros del proceso, para lograr los siguientes beneficios medioambientales y objetivos de rendimiento (véanse las Secciones 7.17.2.3, 7.17.3 y 7.17.4.3):
 - emisiones de polvo a la atmósfera desde el filtro del producto de ZnO reducidas a un nivel inferior a 0,7 kg de polvo/tonelada de producto de ZnO;
 - emisiones de SO₂ a la atmósfera de los gases de combustión, procedentes de sistemas de calefacción, reducidas por debajo de 0,2 kg/tonelada de producto de ZnO;
 - consumo total de energía inferior a 14 GJ/tonelada de producto de ZnO.
3. Mantener el equilibrio óptimo del agua en la instalación de ZnO, no excediendo la descarga de 25 m³ de aguas residuales por tonelada de ZnO producida cuando la producción de ZnO parte de una solución de ZnCl₂ o

ZnSO_4 . Esto reduce el impacto de las aguas residuales que contienen iones de sulfato o cloruro en el medio acuático (véanse las Secciones 7.17.3 y 7.17.4.3).

Nota:

Cuando el óxido de cinc se produce como subproducto, se puede obtener un reciclado completo de las aguas residuales (véanse las Secciones 7.17.3 y 7.17.4.3).

8. Medidas de reducción comunes aplicadas a la industria de los productos LVIC-S

8.1. Observaciones generales

En los capítulos 2 al 7 del presente documento se han intentado describir las técnicas que tienen el potencial de proporcionar un nivel elevado de protección medioambiental en la industria de los productos LVIC-S fundamentales y representativos.

En la sección 4 de los capítulos 2 al 7 del presente documento se analizan y se definen las técnicas más importantes a la hora de determinar las MTD en la industria de los productos LVIC-S. En varios casos, esta información incluye el consumo y los niveles de emisión que pueden alcanzarse utilizando la técnica en cuestión y analiza otras cuestiones relevantes a la aplicación de una técnica en las instalaciones de los productos LVIC-S que requiere la autorización de la IPPC.

Cabe mencionar que en los capítulos precedentes, las técnicas que se tienen en cuenta a la hora de determinar las MTD se han analizado ampliamente de acuerdo con el apartado 11 del artículo 2, así como con el Anexo IV de la Directiva. El Anexo IV enumera una serie de consideraciones generales que se han de tener en cuenta a la hora de determinar las MTD. Estas consideraciones se describen más abajo [11, El Consejo de la UE, 1996]:

- Uso de tecnología que produzca pocos residuos.
- Uso de sustancias menos peligrosas.
- Desarrollo de las técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso y de los residuos, cuando proceda.
- Procesos, instalaciones o métodos operativos comparables que hayan dado pruebas positivas a escala industrial.
- Avances tecnológicos y evolución de los conocimientos científicos.
- Naturaleza, efectos y volumen de las emisiones en cuestión.
- Fechas de entrada en funcionamiento de las instalaciones nuevas o existentes.
- Plazo necesario para la instauración de una mejor técnica disponible.
- Consumo y naturaleza de las materias primas (incluida el agua) utilizadas en el proceso y su eficiencia energética
- Necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y de los riesgos en el medio ambiente.

- Necesidad de prevenir cualquier accidente o de reducir sus consecuencias para el medio ambiente.
- Información publicada por la Comisión, en virtud del apartado 2 del artículo 16 o por organizaciones internacionales.

Aparte de las consideraciones incluidas en el Anexo IV de la Directiva, también es necesario destacar la importancia de la pureza de las materias primas utilizadas en la producción de los productos LVIC-S, dado que, el uso de las materias primas purificadas convenientemente, influye en el nivel de generación de residuos, en el tratamiento de residuos y en las técnicas de reducción (consúltense la Sección 1.3.6 más arriba y véanse las Secciones 8.4.2 y 8.4.3 más abajo).

En este contexto cabe destacar que cuando se utilizan minerales inorgánicos, sus impurezas acaban convirtiéndose en una emisión, en residuos tratados o no tratados, o bien forman parte del producto.

Por consiguiente, para cada uno de los procesos analizados es importante preparar un balance de masas básico que permita ilustrar las principales relaciones entre la cantidad de materia prima utilizada y la salida de productos LVIC-S. Incluso un balance de masas simplificado servirá de ayuda para sacar conclusiones sobre la eficiencia de los materiales en un proceso específico, así como sobre la precisión de las cifras de consumo específicas registradas y su diferencia con las cifras estequiométricas que, en muchos casos, pueden servir de claro indicador para posibles mejoras en un proceso LVIC-S concreto.

Las técnicas y los niveles de emisión, que se presentan en la sección 4 de los capítulos 2 al 7 del presente documento, no son siempre adecuados para todas las instalaciones analizadas. Esto se debe a que en la industria de los productos LVIC-S se aplican múltiples procesos tecnológicos y, en varios casos, se utilizan procesos bastante diferentes y configuraciones específicas de planta.

Todo ello se selecciona según la disponibilidad local de las materias primas y la demanda del mercado o debido a ciertas limitaciones como la infraestructura industrial disponible localmente y la mano de obra especializada.

En algunos casos, además de las técnicas integradas en el proceso y las medidas de final de proceso, también se han analizado los sistemas de gestión. En este punto se hace especial referencia a la Sección 8.9 que ofrece información clave sobre el sistema de gestión medioambiental (SGM). Se trata de una herramienta para las instalaciones IPPC que las empresas pueden emplear para abordar las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de una forma sistemática demostrable.

Algunos aspectos medioambientales no están relacionados específicamente con la industria de los productos LVIC-S. Estas cuestiones locales y horizontales atanen a la mayoría de los procesos de producción industrial y se abordan en los BREF sobre Principios Generales de Supervisión (MON), Sistemas de refrigeración industrial (CV), Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases residuales en el Sector Químico (CWW) y Emisiones Generadas por el Almacenamiento (ESB).

Por otra parte, existen varias sustancias contaminantes y técnicas disponibles aplicadas en la industria de los productos LVIC-S en toda la Europa de los 25 que pueden ser consideradas comunes dentro de este sector y que, en muchos casos, reflejan los resultados actuales de algunas instalaciones dentro del sector. Estas cuestiones se abordan a continuación.

8.2 Emisiones a la atmósfera aplicables a los productos LVIC-S

8.2.1 Contaminantes habituales de la atmósfera en los procesos LVIC-S

Cuando se comparan las listas de las principales sustancias contaminantes de la atmósfera, que se toman en consideración en caso de que sean importantes para establecer los valores límites de emisiones (ELV), los siguientes nueve contaminantes emitidos a la atmósfera se pueden considerar genéricos en la producción de LVIC-S:

- Dióxido de azufre y otros compuestos de azufre (p. ej. sulfuro de hidrógeno)
- Óxidos de nitrógeno y otros compuestos de nitrógeno (p. ej. amoniaco)
- Monóxido de carbono
- Dióxido de carbono
- Compuestos orgánicos volátiles
- Metales y sus compuestos
- Polvo (partículas)
- Cloro y sus compuestos (p. ej. cloruro de hidrógeno)
- Flúor y sus compuestos (p. ej. fluoruro de hidrógeno).

Estos contaminantes se desprenden del Anexo III de la Directiva IPPC [11, El Consejo de la UE, 1996], la lista de contaminantes a la atmósfera más probables en la industria de los LVIC-S identificados en el inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER), [12, Agencia Europea del Medio Ambiente, 2004] y de los contaminantes que habitualmente se hallan en muchos procesos de producción de LVIC-S [6, CEFIC, 2002].

Aparte de las emisiones de CO₂ a la atmósfera asociadas al proceso que se originan por la producción de carbonato de sodio, negro de carbono, sílice sintética pirogénica, silicato de sodio, óxido de magnesio mediante la combustión de carbonato de magnesio, cloruro de calcio mediante la combustión de dolomita y óxido de cinc mediante el proceso directo, en la mayor parte de los casos las emisiones de CO₂ están asociadas a la generación de energía – (instalaciones eléctricas, instalaciones de caldera que forman parte del emplazamiento donde se producen los productos LVIC-S) – y, en muchos casos, no están directamente asociadas a la industria de los productos LVIC-S (consúltese el BREF sobre Grandes Instalaciones de Combustión (LCP)).

8.2.2 Fuentes de emisiones a la atmósfera en la industria de los productos LVIC-S

La Tabla 8.1 más abajo muestra las principales fuentes de emisiones a la atmósfera en la industria de los productos LVIC-S [6, CEFIC, 2002].

Se ha de leer en combinación con las descripciones de procesos presentadas en la Sección 2 de los capítulos 2 al 7 del presente BREF.

La Tabla 8.1 no pretende describir todos los procesos utilizados a escala industrial para producir los compuestos contemplados en el presente documento, pero da una idea adicional sobre la producción de un LVIC-S determinado. El volumen de gas de escape indica el volumen total de las emisiones gaseosas que salen de la unidad de producción y se descargan a la atmósfera después del tratamiento, independientemente de si dichas emisiones se han tratado o no.

No obstante, excluye el volumen de las emisiones de los proveedores de servicios generales compartidos (por. ej, gas de combustión de las centrales eléctricas o de las instalaciones de calderas). Se ha utilizado el criterio del experto para facilitar información cualitativa en forma de índice con tres intervalos donde “Pequeño”, “Medio” y “Grande” equivalen respectivamente a <100, >100 y <1000, y >1000 Nm³/tonelada de producto final.

La presencia probable de un determinado contaminante suele señalarse con una “R” (de relevante). El índice “R*” significa que la cantidad de contaminante emitida depende de la calidad de un producto auxiliar utilizado en el proceso (p. ej. un combustible).

Sustancia	Proceso	Volumen de gas de escape Nm ³ /t	Cl ₂	HCl	SO _x	NO _x	NH ₃	HF	Polvo	Otros
Fluoruro de aluminio	Del fluoruro de hidrógeno, Capítulo 7	Pequeño			R*	R*		R	R	CO
Fluoruro de aluminio	Del ácido fluosilílico, Capítulo 7	Grande			R*	R*		R	R	CO
Carburo de calcio	Reducción con cal en un horno eléctrico, Capítulo 7	Medio			R*	R*			R	CO
Negro de carbono	Véase Capítulo 4 sobre negro de carbono	Grande			R*	R*			R	
Óxido de plomo	Oxidación directa del plomo, Capítulo 7	Medio							R	Plomo
Óxido de magnesio	Del hidróxido o cloruro, Capítulo 7	Grande		R	R*	R*			R	
Fosfato (piensos)	Del ácido de roca purificado, Capítulo 6	Medio		R		R	R ⁽²⁾	R	R	P ₂ O ₅
Silice amorfá sintética	Véase Capítulo 5 sobre silice amorfá sintética	Medio	R	R		R*			R	CO ₂ , COV
Carburo de silicio	Reacción de arena y carbón, Capítulo 7	Grande /medio			R				R	CO
Bicarbonato de sodio	Véase Capítulo 2 sobre carbonato de sodio	Medio			R*	R*	R		R	CO ₂
Carbonato de sodio	Véase Capítulo 2 sobre carbonato de sodio	Grande			R*	R*	R		R	CO ₂ , CO
Clorato de sodio	Electrolysis del cloruro de sodio, Capítulo 7	Medio	R						R	H ₂
Perborato de sodio	De minerales de boro, Capítulo 7	Grande							R	
Percarbonato de sodio	Proceso de cristalización o pulverización, Capítulo 7	Medio							R	
STPP ⁽¹⁾	Reacción y calcinación, Cap. 6	Grande			R*	R*		R	R	CO ₂ , P ₂ O ₅
Silicatos de sodio	Proceso de vidrio soluble, Capítulo 7	Grande			R*	R*			R	CO
Zeolitas	Véase Capítulo 7	Grande							R	
Dióxido de titanio	Véase Capítulo 3 sobre TiO ₂	Grande		R	R*	R*			R	
Óxido de cinc	Del cinc secundario o primario, Cap. 7	Grande			R*	R*			R	CO

R = presencia probable

R* = la cantidad de contaminante emitida depende de la calidad de los productos auxiliares utilizados en el proceso

Notas: ⁽¹⁾ STPP – tripolifosfato sódico (Na₅P₃O₁₀); ⁽²⁾ Para fosfatos para piensos, las emisiones de NH₃ solamente se aplican al proceso que produce fosfato monoamónico (MAP), que es inferior al 1 % de la producción total de fosfatos para piensos.

Tabla 8.1: Fuentes de emisiones a la atmósfera en la industria de los productos LVIC-S [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

8.2.3 Reducción de contaminantes genéricos emitidos a la atmósfera

En la lista siguiente se destacan las limitaciones que se producen al utilizar emisiones basadas en concentraciones genéricas a modo de indicación de lo que puede alcanzar cualquier MTD concreta:

- en primer lugar, se presenta la necesidad de definir la duración del periodo de medición para cada caso. Evidentemente, una medición de corta duración puede generar valores que falseen el verdadero resultado en curso de cualquier proceso de control de emisión – consultese el BREF sobre Principios generales de supervisión (MON);
- de forma similar, la carga o la capacidad influirá en el resultado de la técnica y, por consiguiente, las condiciones de la medición se han de establecer según la capacidad del diseño. Esto tiene especialmente importancia en algunos procesos discontinuos y posteriores en los que la inevitable variación de la carga puede limitar la eficiencia de la concentración de gas emitido – véase el ejemplo de los niveles de emisión de SO₂ en la Sección 8.2.3.3.
- se ha de tener en cuenta la química y la física del proceso. Una técnica concreta, que se aplica en un sistema químico simple, puede funcionar de forma totalmente diferente si se utiliza en un sistema complejo cuyas interacciones químicas cruzadas pueden controlar el funcionamiento de la técnica. De forma similar, cuando la técnica de control de emisión implica la ruptura catalítica de un contaminante concreto, un sistema simple, sin componentes que puedan envenenar el catalizador, seguramente funcionará mejor que uno complejo;
- ha de tenerse en cuenta el potencial de los efectos cruzados, en concreto, a la hora de separar los contaminantes de la atmósfera, ya que puede implicar un consumo energético adicional para la reducción, o bien un desplazamiento de la contaminación a otro medio (contaminación del agua, generación de residuos sólidos);
- por último, debe mencionarse que, en cierto modo, el coste y la viabilidad económica desempeñan aquí un papel importante. Cuando la aplicación de una técnica específica en un sistema simple es rentable (debido a las razones antes descritas), esto no implica necesariamente que la aplicación de dicha técnica en un sistema complejo lleve a la misma conclusión. La aplicación de una técnica concreta, en un sistema complejo, puede exigir un número excesivo de unidades de control de emisión y/o un tiempo desconectado del proceso irreal para mantener el rendimiento del equipo al nivel requerido.

Se incluye información general y específica relacionada con el proceso sobre los intervalos de emisiones a la atmósfera asociados y en los capítulos 2 al 7 se incluyen las MTD y los niveles medioambientales alcanzados (NMA).

Se puede encontrar más información en los BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW) y sobre Grandes Instalaciones de Combustión (LCP).

8.2.3.1. CLORO

La técnica habitual de reducción consiste en un lavado alcalino que produce una solución de hipoclorito, que posteriormente se destruye cuando no se puede recuperar para su venta [6, CEFIC, 2002]. Se ha constatado que se alcanzan niveles de emisión de cloro inferiores a 10 mg de Cl₂/Nm³ de los gases de salida, basándose en [49, CEFIC-ASASP, 2002].

Por ejemplo, en la producción de sílice amorfa sintética pirogénica, se obtienen niveles de emisión de cloro entre 3 y 10 mg de Cl₂/Nm³ de los gases de salida (véase la Sección 5.5.1). En la producción de clorato de sodio también se logran emisiones de cloro entre 0,05 y 1 g/t de NaClO₃ (véase la Sección 7.13.5).

8.2.3.2 CLORURO DE HIDRÓGENO

Las técnicas habituales de reducción consisten en un lavado con agua o en un lavado alcalino o en la combinación de ambos. Cuando se realiza el lavado con agua, la solución resultante de ácido clorhídrico se destruye posteriormente cuando no se puede recuperar para su venta o reutilización [6, CEFIC, 2002].

Se incluyen algunos ejemplos de emisiones de cloruro de hidrógeno que se pueden alcanzar en la industria de los productos LVIC-S:

- 0,03 – 0,1 kg/t de pigmento de TiO₂ en la producción de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro (véase la Sección 3.5.1);
- <10 mg/Nm³ en la producción de sílice amorfa sintética pirogénica (véase la Sección 5.5.1)
- 10 – 30 mg/Nm³ en la producción de fosfatos para piensos manufacturados por la vía del ácido clorhídrico (véase la Sección 6.5.3.2)
- <0,1 kg/t CaCl₂ 100 % como licor al 36 % en peso de CaCl₂ producido por la ruta caliza-ácido (véase la Sección 7.11.5).

8.2.3.3 DIÓXIDO DE AZUFRE

El dióxido de azufre se suele generar de la combustión de combustible en los procesos LVIC-S (excepto con gas natural que prácticamente está libre de com-

ponentes de azufre). En la medida de lo posible, se prefieren las medidas de evasión, es decir, el uso de combustible con un contenido inferior de azufre (de acuerdo con la Directiva 1999/32/CE relativa a la reducción del contenido de azufre en determinados combustibles líquidos: fueloil pesado <1 % de azufre, gasoil <0,1 % de azufre). Cuando sea necesario, el dióxido de azufre puede reducirse mediante un lavado alcalino [6, CEFIC, 2002] o por conversión catalítica a ácido sulfúrico [85, EIPPCB, 2004-2005].

Para ilustrar mejor la amplia serie de intervalos de valores de emisión de SO₂ en la industria de los productos LVIC-S, consultense los ejemplos siguientes:

- 1,3 – 1,7 kg/t de pigmento de TiO₂ en la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro (véase la Sección 3.5.1),
- 1 – 6 kg/t de pigmento de TiO₂ en la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato (véase la Sección 3.5.2);
- 10 – 50 kg/t de negro de carbono con caucho producido, como media anual. Estos niveles se alcanzan asumiendo que la materia prima secundaria sea gas natural (véase la Sección 4.5);
- <32 kg/t de pigmento de óxido de hierro producido (equivalente a 1200 mg/Nm³) (véase la Sección 7.5.6.5);
- <0,6 kg/t para las secciones de la etapa en seco aplicada en la producción de magnesia calcinada, a partir de salmuera de MgCl₂ y dolomita (véase la Sección 7.7.5);
- 100 – 200 mg/Nm³ (valores medios de ½ hora) en la producción de silicato de sodio mediante la vía de la fusión, tanto para los hornos continuos como discontinuos (véase la Sección 7.8.5);
- 6,4 – 11 kg/t 100 % de carburo de silicio, basado en la configuración de horno freiland (véase la Sección 7.9.5);
- para la fabricación de sulfito de sodio con suministro de SO₂ al emplazamiento, se logran niveles de <20 mg/Nm³ (emisiones de SO₂ a la atmósfera desde el almacenamiento de SO₂ líquido) (véase la Sección 7.16.5);
- para la etapa principal del proceso de producción de sulfito de sodio y productos relacionados se alcanzan niveles de <20 mg/Nm³ (emisiones de SO₂ a la atmósfera desde los reactores de sulfito que manipulan gas a baja carga o gas casi puro) y <150 mg/Nm³ (emisiones de SO₂ a la atmósfera desde los reactores de sulfito que manipulan gas portador a alta carga o inerte) (véase la Sección 7.16.5);
- <0,6 kg/t de óxido de cinc producido por el proceso directo (véase la Sección 7.17.5);
- en la producción de óxido de cinc por el proceso indirecto (véase la Sección 7.17.5):
 - <0,15 kg/t mediante la vía indirecta electrotérmica

- <0,2 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta de mufla
- <0,1 kg/t mediante la vía indirecta de la rectificación
- <0,2 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta
- <0,2 kg/t mediante la vía indirecta del horno rotatorio
- <0,2 kg/t de óxido de cinc producido por el proceso químico en húmedo (véase la Sección 7.17.5).

8.2.3.4 ÓXIDO DE NITRÓGENO

A menudo se produce óxido de nitrógeno por la combustión de combustible en el proceso de los productos LVIC-S (consúltese el BREF sobre Grandes Instalaciones de Combustión (LCP)). En algunos casos, se toman medidas de control para minimizar su producción y no se facilita una reducción posterior [6, CEFIC, 2002]. Las emisiones de NOx pueden reducirse aplicando medidas tanto primarias como secundarias de final del proceso (para una mejor descripción consúltense la Sección 4.4.1 (medidas primarias) y 4.4.4 y 4.4.5 (medidas secundarias, respectivamente SNCR y SCR).

Para una mejor descripción de la complejidad en los intervalos de valores de emisión de NO₂ en la industria de los productos LVIC-S, consúltense los ejemplos siguientes:

- 0,6 – 1 g/Nm³ en la industria de negro de carbono (media por hora) (véase la Sección 4.5);
- en los hornos de deshidratación de caparrosa se alcanzan niveles de hasta <2,6 kg/t de pigmento de óxido de hierro producido (equivalente a 150 mg/Nm³) (véase la Sección 7.5.6.5);
- <2,1 – 4,4 kg/t para las secciones de la etapa en seco que se aplican en la producción de magnesia calcinada a partir de salmuera de MgCl₂ y dolomita (véase la Sección 7.7.5);
- 400 – 640 mg/Nm³ de los gases de salida (horno de cuba, el valor inferior corresponde al combustible líquido y el valor superior al combustible gaseoso) en la industria de silicato de sodio (valores medios de ½ hora) (véase la Sección 7.8.5);
- <0,75 kg/t de óxido de cinc producido por el proceso directo (véase la Sección 7.17.5);
- en la producción de óxido de cinc por el proceso indirecto (véase la Sección 7.17.5):
 - <0,125 kg/t mediante la vía indirecta electrotérmica
 - <0,3 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta de mufla

- <0,8 kg/t mediante la vía indirecta de la rectificación
- <0,5 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta
- <0,3 kg/t mediante la vía indirecta del horno rotatorio.

8.2.3.5 AMONIACO

Las emisiones de NH₃ se suelen reducir mediante lavado en húmedo (p. ej. agua, salmuera y agua acídica) y la solución resultante se trata posteriormente o, en la medida de lo posible, se recupera para su venta o reutilización [6, CEFIC, 2002].

El tratamiento del efluente, que contiene amoniaco, es un caso típico en el que se han de tener especialmente en consideración los efectos cruzados (la separación del amoniaco de la etapa gaseosa puede causar una emisión en la etapa líquida). Los tratamientos adecuados suelen ser específicos de la producción o del proceso y su aplicabilidad exigiendo una valoración especial [85, EIPPCB, 2004-2005].

En los procesos, donde se aplica el tratamiento y las técnicas que permiten la recuperación de NH₃, se pueden observar diferentes intervalos de concentraciones finales en función de las características de los flujos de gas que se han de tratar. Por ejemplo, para el proceso de producción de la etapa principal del sulfito de sodio y los productos relacionados se pueden alcanzar emisiones de 5 mg NH₃/Nm³ originadas en las secciones de manipulación y procesado de amoniaco empleando el lavado con agua (véase la Sección 7.16.5).

8.2.3.6 COV

Las emisiones de COV se pueden originar en ciertos procesos en los que las sustancias naturales se someten a altas temperaturas. Pueden emplearse muchas técnicas de reducción (p. ej. oxidación térmica/catalítica y absorción, adsorción) [6, CEFIC, 2002].

Para las emisiones de COV, el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector Químico (CWW) registra resultados alcanzables (en porcentaje de eliminación de contaminante) que varían en función de la técnica aplicada: 50 – 99 % para lavado en húmedo, 80 – 95 % para adsorción, 75 – 99 % para tratamiento biológico, 90 – 99 % para oxidación catalítica, 95 – 99 % para oxidación térmica y hasta 99,9 % para separación por membrana.

8.2.3.7 POLVO

Las emisiones de polvo se originan en todos los procesos LVIC-S. Se forman en el propio proceso (p. ej. purga desde el secador o reactor de un producto) o por la manipulación de la sustancia o bien por el acabado del producto (molido o trituración). Un ejemplo típico es el aire empleado para los transportadores neumáticos. Se pueden utilizar múltiples técnicas (p. ej. ciclones, filtros de mangas y lavadores) para tratar las corrientes en conductos [6, CEFIC, 2002] pero el tratamiento adecuado dependerá del tipo de corriente: el flujo de aire que ha de tratarse, el tipo de polvo (p. ej. de naturaleza fina y química), la temperatura, la humedad o las condiciones de pH. Esta sección estudia los flujos de aire “seco” en conductos, es decir, aquellas en las que, en función de la temperatura, la humedad está por debajo del punto de condensación.

Para la reducción de polvo habrán de tenerse en consideración las siguientes restricciones importantes y los efectos cruzados [85, EIPPCB, 2004-2005]:

- las emisiones de polvo y la viabilidad de su reducción dependerán del proceso en cuestión, pero también de la calidad y de las características del producto acabado necesario (p. ej. molido para el tamaño de la partícula, manipulación para el embalaje y secado);
- la separación del polvo de los flujos de aire puede trasferirse al agua (p. ej. agua de lavado) o a los residuos (material de filtro empleado). En aquellos casos en los que el polvo está formado fundamentalmente de sustancias químicas inorgánicas, que no se pueden recuperar para su reciclado en el proceso, debería evaluarse si merece la pena (costes económicos, efectos cruzados) transferir los productos químicos del aire al agua o a los residuos sólidos;
- todos los sistemas de reducción de polvo tendrán efectos cruzados que incluyen el consumo de energía, el consumo de materias primas (nuevos materiales para los filtros, instalación), la producción de residuos (p. ej. filtros usados) así como los costes económicos. Todos estos efectos se incrementarán exponencialmente si se exigen niveles de emisión inferiores;
- los efectos cruzados y los costes económicos serán más elevados para ciertos flujos de aire del proceso que se caracterizarán por altas temperaturas, elevados caudales de aire, humedad y por determinadas características físico-químicas del polvo (p. ej. partículas submicrónicas);
- los efectos cruzados, el consumo de energía y la viabilidad económica para la reducción del polvo deberían compararse con los beneficios medioambientales obtenidos de la reducción de los niveles de emisión de polvo, en función de las características (propiedades físico-químicas) del polvo en un proceso de LVIC-S concreto y de su impacto local en el medio ambiente y los seres humanos;

- los valores de emisión de polvo que provienen de una sola fuente, no pueden tratarse como un dato “universal” adecuado para definir los intervalos de emisión más representativos de la familia LVIC-S.

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los diferentes intervalos de concentraciones de emisión de polvo halladas en la industria de los productos LVIC-S:

- <5 – 50 mg/Nm³ en la producción de carbonato de sodio (véase la Sección 2.5);
- 0,1 – 0,2 kg/t de pigmento de TiO₂ en la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del cloruro (véase la Sección 3.5.1);
- 0,004 – 0,45 kg/t de pigmento de TiO₂ o <5 – 20 mg/Nm³ en la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato (véase la 3.5.2);
- 10 – 30 mg/Nm³ (en O₂ al 10 %) en la producción de negro de carbono (promedio de media hora). Este intervalo sólo es representativo para las plantas de negro de carbono con una chimenea única [85, EIPPCB, 2004-2005] (véase la Sección 4.5);
- <20 – 50 mg/Nm³ en la producción de sílice amorfa sintética pirogénica (véase la Sección 5.5.1)
- <10 – 20 mg/Nm³ en la producción de sílice amorfa sintética precipitada. Para ciertas calidades de producto, se esperan valores de hasta 40 mg/m³ (véase la Sección 5.5.2)
- en la producción de fosfatos inorgánicos:
 - <20 mg/Nm³ (flujos de aire seco) para la producción de STPP para detergentes basado en ácido fosfórico verde (véase la Sección 6.5.1), STPP para alimentación y detergentes, basado en ácido fosfórico húmedo purificado (véase la Sección 6.5.2. y DCP fosfato para piensos DCP manufacturado por la vía de ácido fosfórico (véase la Sección 6.5.3.1);
 - 10 – 50 mg/Nm³ (flujos de aire seco) en la producción de DCP fosfato para piensos manufacturado por la vía del ácido clorhídrico (véase la Sección 6.5.3.2);
- 0,05 kg/t de AlF₃ en la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso del espato de flúor seco y 0,1 kg/t de AlF₃ en la producción de fluoruro de aluminio mediante el proceso del ácido fluosilícico (véase la Sección 7.1.5);
- 1 – 5 mg/Nm³ en la producción de carburo de calcio (véase la Sección 7.2.5);
- 0,004 – 0,08 kg/t de sulfato ferroso heptahidratado y monohidrato secos (véase la Sección 7.5.3.5);
- 0,03 – 0,5 kg/t de sulfato férrico sólido producido (véase la Sección 7.5.4.5);
- 1,3 kg/t de pigmento de óxido de hierro producido (véase la Sección 7.5.6.5);
- <0,1 – 0,2 mg/Nm³ en la producción de óxido de plomo (véase la Sección 7.6.5);

- <0,3 kg/t para las secciones de las etapas en seco que se aplican en la producción de magnesia calcinada, a partir de salmuera de MgCl₂ y dolomita (equivalente a <35 mg/Nm³) (véase la Sección 7.7.5);
- en la producción de silicato de sodio mediante fusión, se alcanzan concentraciones de 10 - 20 mg/Nm³ (valores medios de ½ hora) utilizando un horno de cuba en continuo y de 30 - 60 mg/Nm³ (valores medios de ½ hora) utilizando un horno de solera rotatorio (véase la Sección 7.8.5);
- 13 kg/t de SiC al 100 % en la producción de carburo de silicio utilizando una configuración de horno tradicional (véase la Sección 7.9.5);
- <0,8 kg/t de zeolita producida y <1,5 kg/t de zeolitas especiales producidas, ambas manufacturadas por el proceso de etapa en seco (véase la Sección 7.10.5);
- <5 – 20 mg/Nm³ en la producción de perborato de sodio tetrahidratado y perborato de sodio monohidratado (véase la Sección 7.14.5);
- <5 – 20 mg/Nm³ en la producción de percarbonato de sodio (véase la Sección 7.15.5);
- <20 mg/Nm³ en la etapa principal del proceso de producción de sulfito de sodio y productos relacionados (véase la Sección 7.16.5);
- <0,05 kg/t de óxido de cinc producido por el proceso directo (véase la Sección 7.17.5);
- en la producción de óxido de cinc por el proceso indirecto (véase la Sección 7.17.5):
 - <0,7 kg/t mediante la vía indirecta electrotérmica
 - <0,25 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta de mufla
 - <0,25 kg/t mediante la vía indirecta de rectificación
 - <0,05 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta
 - <0,17 kg/t mediante la vía indirecta del horno rotatorio
- <0,7 kg/t de óxido de cinc producido por el proceso químico en húmedo (véase la Sección 7.17.5).

8.2.3.8 MONÓXIDO DE CARBONO

Las emisiones de monóxido de carbono se producen por la combustión de combustibles y el nivel de emisiones depende tanto del proceso en el que tiene lugar la combustión como de la calidad del combustible. Cuando las condiciones del proceso lo permiten, la forma más habitual para reducir las emisiones de monóxido de carbono es el control de las condiciones de la combustión, por ejemplo mediante un sistema de control avanzado [6, CEFIC, 2002].

Para las secciones de la etapa en seco, que se aplican en la producción de magnesia calcinada a partir de salmuera de MgCl₂ y dolomita, se alcanzan unas emisiones de CO entre 3,5 – 14,5 kg/t (véase la Sección 7.7.5).

8.2.3.9 DIÓXIDO DE CARBONO

En el sector de la industria de los productos LVIC-S, las emisiones de CO₂ se generan, sobre todo, de la combustión de los combustibles empleados para las diferentes formas de suministro energético en los procesos de producción. Por consiguiente, el potencial para incrementar la eficiencia energética en la industria de los productos LVIC-S, tanto para el suministro como para la demanda de energía, tiene una importancia fundamental en esta industria en cuanto a la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Las emisiones de dióxido de carbono son uno de los indicadores clave del desarrollo sostenible en el sector de las industria química comunitaria – consúltese la Sección 1.1.1.8.

Desde el punto de vista del proceso, en la industria de los productos LVIC-S se hallan emisiones de dióxido de carbono en muchos de los procesos analizados pero, debido a los volúmenes de CO₂ implicados, estas emisiones son características principalmente de las plantas de carbonato de sodio en las que se utiliza caliza y coque para generar gas de CO₂ para la producción de carbonato de sodio – consúltese la Sección 2.4.3. Las emisiones de CO₂ desde el proceso de carbonato de sodio se hallan en el intervalo entre 0,2 – 0,4 toneladas de CO₂ al 100 % por tonelada de carbonato de sodio producida.

Existe otra alternativa para reducir las emisiones de CO₂ en la industria del carbonato de sodio aparte del control de las condiciones de combustión de la caliza para reducir las pérdidas de CO₂ a la atmósfera, la optimización del proceso y la reutilización del gas de CO₂ desde la sección de calcinación dentro del proceso. Esta consiste en integrar una planta de carbonato de sodio con una planta de bicarbonato de sodio que es un consumidor neto de dióxido de carbono [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

También se informa de los valores de emisión de CO₂ logrados para la producción de óxido de cinc (véase la Sección 7.17.5) que son:

- <875 kg/t de óxido de cinc producida por el proceso directo
- en la producción de óxido de cinc por el proceso indirecto:
 - <130 kg/t mediante la vía indirecta electrotérmica
 - <450 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta de mufla
 - <950 kg/t mediante la vía indirecta de la rectificación
 - <420 kg/t mediante la vía indirecta de la retorta
 - <330 kg/t mediante la vía indirecta del horno rotatorio.

También cabe destacar que muchas emisiones de CO₂ abordadas en el presente documento se hallan en el ámbito de aplicación de los programas de comercio de emisiones de dióxido de carbono nacional y comunitario – consúltese el artículo 9 de la Directiva IPPC.

8.2.4 Medidas para reducir o prevenir escapes a la atmósfera

La generación de energía en las plantas energéticas y las plantas de producción de LVIC-S provocan una significativa contaminación de la atmósfera. Las emisiones de las plantas de energía suelen ser normalmente contaminantes atmosféricos habituales como SO₂, NOx, polvo y gas de efecto invernadero, CO₂. Todo esto se trata minuciosamente en el BREF sobre Grandes instalaciones de combustión.

Se pueden emitir contaminantes atmosféricos desde las propias plantas de producción a partir de:

- los flujos de gas residual del proceso que tienen que ser descargados. De acuerdo con el proceso utilizado, pueden incluir gases de combustión (p. ej. CO, CO₂, SOx, NOx), nubes de vapor de agua visibles, gas de reacción como CO₂, gases residuales no eliminados en su totalidad por los sistemas de reducción (p. ej. gases ácidos, amoniaco), nieblas y partículas de polvo;
- sistemas de manipulación de material sólido (p. ej. aire de transportadoras neumáticas);
- purga de recipientes y tuberías (p. ej. desplazamiento del aire del recipiente durante el llenado);
- emisiones accidentales a la atmósfera (p. ej. escapes de presión a través de las válvulas de seguridad);
- fuentes difusas (p. ej. bridás, válvulas, etc.).

Estas emisiones pueden provenir de operaciones normales, perturbaciones del proceso, operaciones de arranque y parada.

Muchos procesos que producen compuestos de LVIC-S emplean materiales corrosivos y/o tóxicos. Hay que prestar especial atención a las emisiones de gases accidentales y fugitivas contenidas en recipientes y tuberías. Incluso no se deberían permitir fugas diminutas. El olor fuerte, las emisiones visibles de polvo o el carácter agresivo de estos compuestos los hacen fácilmente detectables.

Se deben emprender acciones para reducir las emisiones de sustancias peligrosas teniendo en cuenta los requisitos de seguridad, las propiedades y la concentración de las sustancias, los requisitos legales y los costes por pérdidas de material. Las cuestiones siguientes tienen especial relevancia:

- registro, valoración y control permanente de la emisión de las fuentes importantes;
- reducción de los flujos de efluentes;
- una conexión en fase gaseosa entre los diferentes recipientes que contienen sustancias compatibles, cuando uno se vacía el otro recipiente se llena al mismo tiempo;

- uso de un sistema de muestreo cerrado;
- empleo de bridas ciegas, en la medida de lo posible, para garantizar la hermeticidad (p. ej. en válvulas de vaciado que sólo se utilizan para el vaciado);
- según se considere adecuado y viable, la reducción de emisiones difusas por medio de medidas en el proceso (p. ej. funcionamiento de la planta a una presión ligeramente inferior a la atmosférica), de medidas de prevención (p. ej. bridas sustituidas por conexiones soldadas, empleo de bombas de menor sellado y válvulas de fuelle) y de medidas de minimización (p. ej. sistemas de sellado de alto rendimiento como juntas y bridas eficientes, válvulas y bombas envasado de alta integridad) – consultese también el BREF sobre la Industria Química Orgánica de gran Volumen de Producción (que describe el principio de que cuanto más se reducen las emisiones de la chimenea, más importantes llegan a ser las emisiones difusas en un emplazamiento determinado);
- programas de detección periódica de fugas y mantenimiento basado en resultados (p. ej. monitorizado de válvulas);
- descarga de gases residuales en unidades de tratamiento adecuadas (p. ej. oxidador catalítico o térmico para gas residual o un lavador de gas residual);
- empleo de sistemas especiales de eliminación de polvo.

Se debe tener en cuenta y se ha de valorar el impacto y la efectividad de las medidas preventivas medioambientales teniendo en cuenta los posibles efectos cruzados.

En el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW) se especifican las técnicas genéricas de limpieza de aguas residuales o de gases residuales mientras que las técnicas específicas, en caso pertinente, se describen en los capítulos 2 al 7 del presente documento.

8.2.4.1 TÉCNICAS DISPONIBLES PARA REDUCIR LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA

En el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW) se enumeran las técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera en relación con el componente químico inorgánico que se ha de eliminar (materia seca, materia húmeda, partículas inorgánicas, componentes inorgánicos en forma de gas o vapor y olor) y en relación con el caudal del gas residual.

En la Tabla 8.2, que se muestra a continuación, se presenta una lista simplificada de las técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera en relación con el componente químico inorgánico (consultese también el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW)).

Técnica	Materia seca	Materia húmeda	Componentes de partículas inorgánicas	Componentes inorgánicos en forma de gas y vapor	Olor
Separación de polvo					
Separador	x	x	x		
Ciclón	x	x	x		
Lavador por pulverización autoinducido	x	x	x		
Lavador de polvo	x	x	x		
Precipitador electrostático	x	x	x	(x)	
Filtración de polvo					
Filtro de tela	x		x		
Filtro compacto	x		x		
Filtro compacto mejorado	x		x		
Filtro de cerámica	x		x		
Filtro HEAF		x			
Filtro de niebla		x			
Condensación					
Condensador				(x)	x
Adsorción					
Carbón activo				x	x
Adsorción regenerativa					x
Filtro de zeolita	(x)	(x)	(x)		x
Absorción					
Lavador	(x)	(x)	(x)	x	x
Lavador (alcalino)	(x)	(x)	(x)	x	
Lavador (oxidación alcalina)	(x)	(x)	(x)		x
Lavador (ácido)	(x)	(x)	(x)	x	
Biológico					
Filtración biológica					x
Filtro de goteo biológico				x	x
Lavador biológico				x	x
Oxidación					
Inyección de oxígeno activo					x
Incinerador térmico					x
Incinerador catalítico					x
Incinerador recuperador					x
Incinerador regenerador					x
Varios					
Inyección de cal seca				x	
Inyección de cal semiseca				x	
SNCR				x	
SCR				x	
Lavador de NO _x				x	
Filtración de membrana					
x – aplicación primaria; (x) – aplicación secundaria					
Nota: estas técnicas pueden no ser aplicables a todos los procesos LVIC-S					

Tabla 8.2: Técnicas para reducir las emisiones de componentes químicos inorgánicos a la atmósfera [13, EIPPCB, 2000]

En la Tabla 8.3 se presentan las técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera en relación con el caudal del gas residual. Consultese también el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW).

Técnica	100 (m ³ /h)	1000 (m ³ /h)	10000 (m ³ /h)	100000 (m ³ /h)
Separación de polvo				
Separador	x	x	xx	xx
Ciclón	x	xx	xx	x
Lavador por pulverización autoinducido		x	x	
Lavador de polvo		x	xx	x
Precipitador electrostático 1 ^a etapa			x	x
Precipitador electrostático 2 ^a etapa	xx	xx	x	
Filtración de polvo				
Filtro de tela	x	x	xx	xx
Filtro compacto		xx	x	x
Filtro compacto mejorado		xx	x	x
Filtro de cerámica		xx	x	x
Filtro HEAF	x	xx	xx	
Filtro de niebla		x	xx	x
Condensación				
Condensador	x	x	xx	x
Adsorción				
Carbón activo	x	xx	xx	x
Adsorción regenerativa	x	xx	xx	x
Filtro de zeolita	x	x	x	x
Absorción				
Lavador	x	x	xx	xx
Lavador (alcalino)	x	x	xx	xx
Lavador (oxidación alcalina)	x	x	xx	x
Lavador (ácido)	x	x	xx	xx
Biológico				
Filtración biológica	x	xx	x	x
Filtro de goteo biológico	x	x	xx	x
Lavador biológico	x	x	xx	xx
Oxidación				
Inyección de oxígeno activo		x	xx	x
Incinerador térmico		x	x	
Incinerador catalítico		x	x	
Incinerador recuperador		x	x	
Incinerador regenerador		x	x	
Varios				
Inyección de cal seca			x	
Inyección de cal semiseca			x	x
SNCR	x	x	x	x
SCR		x	xx	xx
Lavador de NO _x		x	xx	xx
Filtración de membrana	x	x		

x – aplicación; (x) – aplicación más común

Nota: estas técnicas pueden no ser aplicables a todos los procesos LVIC-S

Tabla 8.3: Técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera en relación con el caudal de gas residual [13, EIPPCB, 2000]

8.3 Vertidos al agua aplicables a los productos LVIC-S

8.3.1 Contaminantes habituales del agua en los procesos LVIC-S

Cuando se compara las listas indicativas de las principales sustancias contaminantes del agua, que se toman obligatoriamente en consideración si son pertinentes para fijar los valores límites de emisiones (ELV), los siguientes ocho contaminantes vertidos al agua se pueden considerar genéricos en la producción de LVIC-S:

- cloruros
- sulfatos
- fosfatos
- amoniaco
- fluoruros
- metales y metales pesados (incluyendo Zn, Cr y Pb y sus compuestos)
- sustancias inorgánicas
- materias en suspensión.

Estos contaminantes se desprenden del Anexo III de la Directiva IPPC [11, El Consejo de la UE, 1996], la lista de contaminantes en el agua más probables en la industria de los LVIC-S identificados en el inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER), [12, Agencia Europea del Medio Ambiente, 2004] y de los contaminantes que habitualmente se hallan en muchos procesos de producción de LVIC-S [6, CEFIC, 2002].

En la industria de los productos LVIC-S no sólo se pueden encontrar los contaminantes habituales del agua mencionados arriba sino también (aunque en menor grado) otras sustancias contaminantes del agua que pueden tener una influencia desfavorable en el balance de oxígeno o que son tóxicas, así como cianuros y arsénico y sus compuestos.

8.3.2 Fuentes de vertidos al agua en la industria de los LVIC-S

La Tabla 8.4 más abajo muestra las principales fuentes de vertidos al agua en la industria de los productos LVIC-S.

Se ha de leer en combinación con las descripciones de procesos presentadas en la Sección 2 de los capítulos 2 al 7 del presente BREF [6, CEFIC, 2002].

La Tabla 8.4 no pretende describir todos los procesos utilizados a escala industrial para producir los compuestos contemplados en el presente documento, pero da una idea adicional sobre la producción de un LVIC-S determinado.

El volumen de agua residual indica el volumen total de vertidos acuosos que salen de la unidad de producción y se descargan después del tratamiento. Sin

embargo, no se incluye la purga del circuito de agua de refrigeración, el agua de lluvia y las emisiones de los productores de servicios generales compartidos.

Debido a la gran variedad de situaciones, a menudo no se pueden presentar datos generales para el volumen de agua residual. Se ha utilizado el criterio del experto para facilitar información cualitativa en forma de un índice con tres intervalos donde “Pequeño”, “Medio” y “Grande” equivalen respectivamente a <0,3, >0,3 y <3, y >3 m³/tonelada de producto final.

La probable presencia de un contaminante determinado suele señalarse con una “R” (de relevante).

La Tabla 8.4 ilustra las emisiones potenciales de la industria LVIC-S al agua.

Sustancia	Proceso	Volumen de agua residual m ³ /t	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ⁴⁺	F ⁻	Mat. susp.	Otros
Fluoruro de aluminio	Del fluoruro de hidrógeno, Capítulo 7	Pequeño				R	R	
Fluoruro de aluminio	Del ácido fluosilícico, Capítulo 7	Grande				R	R	
Negro de carbono	Véase Capítulo 4 sobre negro de carbono	Pequeño						
Oxido de plomo	Oxidación directa del plomo, Capítulo 7	Pequeño						
Oxido de magnesio	Del hidróxido o cloruro, Capítulo 7	Pequeño	R				R	
Fosfato (piensos)	Del ácido purificado de roca, Capítulo 7	Medio/ Grande	R		R	R	R	P ₂ O ₅
Sílice (amorfa sintética)	Véase Capítulo 5 sobre sílice amorfa sintética	Grande		R			R	
Carburo de silicio	Reacción de arena y carbón, Capítulo 7	Pequeño					R	
Bicarbonato de sodio	Véase Capítulo 2 sobre carbonato de sodio	Medio	R					Na ⁺ , CO ₃ ²⁻
Carbonato de sodio	Véase Capítulo 2 sobre carbonato de sodio	Grande	R	R	R		R	Ca ⁺⁺ , Na ⁺ H. metálicos
Clorato de sodio	Electrolisis del cloruro de sodio, Capítulo 7	Pequeño	R					ClO ⁻ , ClO ³⁻ , Cr ⁶⁺
Perborato de sodio	De los minerales de boro, Capítulo 7	Medio/ Grande					R	Boro, H ₂ O ₂
Percarbonato de sodio	Proceso de cristalización o pulverización, Capítulo 7	Medio/ Grande						H ₂ O ₂ , Na ⁺
STPP ⁽¹⁾	Reacción y calcinación, Cap. 6	Pequeño				R	R	P ₂ O ₅
Silicatos de sodio	Proceso de vidrio soluble, Capítulo 7	Pequeño					R	
Zeolitas	Véase Capítulo 7	Grande					R	
Dióxido de titanio	Véase Capítulo 3 sobre TiO ₂	Grande	R	R			R	Fe, H. metálicos
Oxido de cinc	Del cinc secundario o primario, Cap. 7	Pequeño					R	

⁽¹⁾ STPP – tripolifosfato de sodio (Na₅P₃O₁₀);

Tabla 8.4: Fuentes de vertidos al agua en la industria de los productos LVIC-S
Basada en [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

8.3.3 Reducción de contaminantes genéricos vertidos al agua

A menos que se indique lo contrario, en los capítulos del 2 al 7 del presente documento (consúltese también el BREF sobre Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW)), se considerarán adecuadas las siguientes técnicas habituales para la reducción de contaminantes vertidos al agua para la industria de los productos LVIC-S [6, CEFIC, 2002], [69, Agencia del Medio Ambiente, 1999], [70, Agencia del Medio Ambiente, 1999], [13, EIPPCB, 2000], [100, Agencia del Medio Ambiente, 2004].

En este contexto, hay que hacer aún más hincapié en las limitaciones, a la hora de utilizar unas emisiones, basadas en concentraciones genéricas como indicación de lo que puede conseguir una MTD concreta. En la Sección 8.2.3 anterior se enumeran las principales limitaciones y, dado que la mayoría también se aplican a la reducción de contaminantes genéricos vertidos al agua, no sería sensato repetirlas aquí. Sin embargo, ha de añadirse que las técnicas de reducción diseñadas para reducir las emisiones a la atmósfera pueden tener ciertas implicaciones sobre el volumen, la concentración y las características fisicoquímicas del efluente acuoso.

8.3.3.1 CLORUROS

Los cloruros inorgánicos contenidos en un flujo de agua residual normalmente no se reducen, sino que se descargan en el medio ambiente [6, CEFIC, 2002]. Sin embargo, esto depende, en gran medida, del medio receptor y del compuesto emitido [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.2 SULFATOS

Cuando no se pueden emitir sulfatos al medio acuoso debido a restricciones locales, se puede eliminar una parte de los sulfatos, por ejemplo, mediante precipitación con cal (o caliza para formar yeso que puede venderse como coproducto).

Un excedente de cal permite que se reduzca la emisión de sulfatos pero, como cabe esperar, esto provoca un aumento del empleo de cal [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.3 FOSFATOS

Los fosfatos solubles se pueden eliminar por medio de precipitación en forma de fosfatos insolubles de calcio/hierro (p. ej. con cal o con FeCl_3). Se trata de un pro-

ceso similar al de la defosfatación del agua en los sistemas municipales de tratamiento del aguas residuales [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.4 AMONIACO

Cuando están en juego grandes cantidades de amoniaco, éste puede recuperarse mediante extracción por arrastre de vapor en condiciones controladas de pH [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.5 FLUORUROS

Los fluoruros solubles pueden separarse en forma de fluoruro de calcio insoluble por medio de la precipitación, por ejemplo, con cal [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.6 METALES Y METALES PESADOS

Los metales suelen ser contaminantes habituales de las materias primas de LVIC-S (p. ej. minerales) y acaban presentándose en el producto en forma de residuo sólido o disuelto en los flujos de agua residual. En este último caso y cuando es necesario evitar desecharlos al medio acuoso, el proceso convencional consiste en la precipitación y la separación de hidróxidos, sulfuros o fosfatos de metal insolubles.

La descarga del metal depende de muchos factores como, por ejemplo, el propio metal, la naturaleza del agente precipitante y la presencia de otros metales o compuestos orgánicos. Un exceso de gas reactivo permite reducir la emisión de metal pero esto provoca un aumento de la emisión del propio gas reactivo [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.7 SUSTANCIAS INORGÁNICAS

En la mayor parte de los casos, las técnicas de reducción son específicas de cada uno de los procesos de LVIC-S. Estas técnicas ya se han descrito en los capítulos 2 al 7 del presente documento.

8.3.3.8 MATERIAS EN SUSPENSIÓN

Las materias en suspensión son una cuestión de importancia en la producción de LVIC-S. Existen muchas formas de eliminar las materias en suspensión de las

corrientes de agua residual, ya sea de forma individual o en combinación. Las técnicas más usadas son: floculación, decantación natural o mecánica, flotación por aire, filtración, etc. [6, CEFIC, 2002].

8.3.4 Medidas disponibles para el control de contaminantes en el agua

8.3.4.1 MEDIDAS PARA REDUCIR O PREVENIR LOS VERTIDOS AL AGUA

Las aguas residuales provienen principalmente de:

- procesos de agua;
- procedimientos de limpieza ;
- sistemas de refrigeración (véase el documento BREF sobre Sistemas de refrigeración industrial).

Por norma general, las aguas residuales se recogen en sistemas de alcantarillado separados. Las aguas residuales y el agua de lluvia sin contaminar se drenan por separado, sin efectos de dilución, en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Dependiendo del emplazamiento y de la naturaleza de los contaminantes, un sistema de tratamiento de aguas residuales puede estar formado por un sistema central para varias unidades o por un sistema dedicado para una planta determinada o bien, por una combinación de ambos.

Algunas características de los sistemas de tratamiento de aguas residuales son:

- un tratamiento común tiene como ventaja flujos suaves, el equilibrio del pH, la mitigación de la temperatura y la reducción del coste del tratamiento mediante el efecto de economía de escala;
- la desventaja de un sistema de tratamiento común podría ser el aumento del volumen que se ha de tratar cuando un contaminante específico – normalmente para LVIC-S una sustancia inorgánica de baja solubilidad – está presente únicamente en ciertos flujos, y tener que diluir ciertos contaminantes a concentraciones cercanas a sus límites de detección, o por debajo de ellos, lo que origina problemas para un control eficiente;
- en el caso de la industria de los productos LVIC-S, los sistemas de tratamiento de aguas residuales comunes son menos conocidos que los de otros procesos como, por ejemplo, la producción de productos químicos orgánicos (véase los BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW) sobre la Industria Química Orgánica de gran Volumen de Producción (LVOC)).

Existen diferentes técnicas de reducción para evitar las emisiones de aguas residuales:

- técnicas de ahorro de agua (p. ej. procesos en contracorriente);
- usos múltiples y ciclos de agua de refrigeración cerrados (p. ej. circulación de agua para lavado y limpieza);
- condensadores indirectos en vez de condensadores de mezcla, basados p. ej. en bombas de vacío de chorro de vapor;
- técnicas sin agua para la generación de vacío y para la limpieza de gas residual, p. ej. un producto como líquido sellante en bombas de vacío y la sustitución de un lavador por un filtro de polvo;
- mantenimiento o recuperación de sustancias refinando el licor madre y optimización de los procesos;
- empleo de materias primas puras y materiales auxiliares;

En la evaluación de las medidas para minimizar las emisiones de aguas residuales, se deben tener en cuenta los efectos medioambientales cruzados de cada medida de reducción.

Las técnicas generales para la purificación de las aguas residuales contaminadas se describen en el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (CWW), mientras que las técnicas específicas, en caso pertinente, se describen en esta sección y en los capítulos 2 al 7 del presente documento.

8.3.4.2 MINIMIZACIÓN DE LOS VERTIDOS DE AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales pueden provenir del proceso, de las aguas de lluvia, del agua de refrigeración, de las emisiones accidentales de materias primas, de productos de materiales de desecho y de la lucha contra incendios.

Los residuos acuosos, generados de los procesos en este sector, pueden contener una amplia variedad de especies tales como cloruros, fluoruros, sulfatos, sulfuros, otros compuestos inorgánicos y compuestos disueltos de metales pesados incluyendo sulfatos y fluoruros así como sólidos en suspensión.

Las características de las emisiones al agua provenientes de una planta química dependen, en gran medida, de factores como el tipo de proceso implicado, las normas de limpieza, el nivel de reciclado conseguido y de si las emisiones potenciales a la atmósfera se transfieren al medio acuoso (p. ej. mediante lavado de gases).

De conformidad con las disposiciones del Anexo IV de la Directiva, se deben considerar las siguientes técnicas para reducir o prevenir los vertidos de aguas residuales [69, Agencia del Medio Ambiente, 1999]:

- reducir la presencia de agua en el proceso incluyendo el agua utilizada en la purificación del producto y en la limpieza del equipo;
- utilizar técnicas en seco que sean apropiadas para reducir partículas y flujos de gases residuales;
- tratar de minimizar el consumo de agua en los procesos de aclarado reduciendo el arrastre y utilizando técnicas apropiadas para potenciar la conservación de agua y su reutilización;
- reciclar o reutilizar el agua de nuevo en los procesos o en aplicaciones secundarias como, por ejemplo, en la limpieza del equipo cuando sea posible;
- se debe medir el consumo de agua de lavado, cuando sea posible;
- antes del tratamiento se deben equilibrar, en la medida de lo posible, los vertidos intermitentes o las variaciones extremas en el flujo, las concentraciones y otras características;
- emplear sistemas de intercambio de calor de contacto indirecto;
- separar el agua del proceso, el agua de lluvia y los flujos de agua de refrigeración indirectos para reducir la carga hidráulica en el equipo de tratamiento de agua residual o en el alcantarillado;
- desarrollar procedimientos de contingencia de derrames para minimizar el riesgo de descargas accidentales de materias primas, productos y materiales de desecho y controlar tales derrames con el fin de impedir su entrada en el agua;
- eliminar el equipo de limpieza entre lotes del mismo producto, a menos que sea indispensable. Cuando no exista esta posibilidad (por ejemplo, durante la parada del fin de semana) se debe considerar reducir el nivel de limpieza;
- utilizar métodos de limpieza en seco en la medida en que sea viable para los sólidos. La extracción en vacío reduce la pérdida de producto al agua y, en la mayor parte de los casos, permite la recuperación de estos productos. En ciertas ocasiones una alternativa también es la prelavado en seco;
- pasar un trapo al equipo que esté accesible en lugar de limpiar y enjuagar.

Se deben elegir tratamientos químicos, tales como inhibidores de la corrosión, coagulantes, floculantes, agentes de desincrustación, NaOH y biocidas, de forma que se minimicen las sustancias que se descargan al agua.

8.3.4.3 RECOGIDA DE AGUA

8.3.4.3.1 *Agua de proceso*

El agua de proceso se obtiene como resultado de los procesos llevados a cabo en la industria química y surge en puntos específicos de la planta. Algunos ejemplos incluyen los filtrados del proceso, los condensados de la destilación, los líquidos provenientes de dispositivos de retención de polvo en húmedo, los fluidos de se-

llado de bomba de vacío y el lavado/drenaje de las áreas de proceso, manipulación y almacenamiento.

La cantidad y la naturaleza de la contaminación serán, en gran medida, específicas del emplazamiento. No obstante, en la industria de LVIC-S generalmente se pueden clasificar de la siguiente forma:

- flujos de agua residual contaminados con sales químicas inorgánicas (cloruros, fluoruros, sulfatos, etc.);
- flujos de agua residual ácidos y alcalinos;
- flujos de agua residual contaminados con metales pesados;

8.3.4.3.2 *Agua de drenaje del emplazamiento*

El agua de drenaje es principalmente agua de lluvia que se cuela por las áreas de superficie dura de la planta y por los tejados o que se recoge en sumideros diseñados para ese fin. El drenaje de la instalación debe diseñarse de tal forma que los derrames de productos químicos, etc., se conduzcan a un sistema de efluentes que permita contener los aumentos repentinos de flujo de las tormentas.

El sistema de recogida de agua debería también tener en cuenta los flujos de agua adicional para incendios o la espuma anti-incendios. Pueden ser necesarias balsas de almacenamiento de emergencia para impedir que las aguas contaminadas de apagar los fuegos alcancen las aguas controladas.

8.3.4.3.3 *Agua de enfriamiento*

Los vertidos desde los sistemas de refrigeración de paso único o de otras fuentes similares no se deben utilizar para alcanzar, mediante dilución, las emisiones de sustancias asociadas a las MTD que se establecen para el agua que se vierte desde las plantas de tratamiento. Consultese también el BREF sobre Sistemas de Refrigeración (CV).

8.3.4.4 *Sistemas de tratamiento*

Los métodos de tratamiento se deben aplicar según proceda. Por lo general, cuanto mayor es el volumen de efluente del emplazamiento, más complejo es el sistema de tratamiento. Los emplazamientos más pequeños (con menos de 40 m³/día de efluente) están sujetos a un tratamiento básico antes de la descarga de efluente al sistema de alcantarillado. Los datos de funcionamiento general se

pueden encontrar en el BREF horizontal de Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW).

8.3.4.4.1 *Tratamiento en la planta*

Se aplican los siguientes métodos:

- para sulfuros y cianuros: combinación de aire u oxidación húmeda, intercambio de iones, extracción por arrastre de vapor y carbón activo granular;
- para metales pesados: combinación de oxidación/reducción, precipitación, filtración, intercambio de iones, ósmosis inversa y técnicas electromecánicas ;
- para compuestos orgánicos: combinación de oxidación húmeda, intercambio de iones, ósmosis inversa y electrodiálisis.

8.3.4.4.2 *Tratamiento primario*

El tratamiento primario prepara las aguas residuales para un tratamiento posterior. Se eliminan los sólidos grandes mediante tamizado y se permite que la gravilla se deposite. Están disponibles los siguientes métodos y técnicas:

Extracción por arrastre

Las técnicas de extracción por arrastre de vapor se utilizan para eliminar compuestos volátiles disueltos en flujos de efluente acuosos. A menudo se pueden formar flujos de efluente gaseosos que requieren un tratamiento posterior.

Neutralización

Si existe la posibilidad, en la primera etapa de neutralización se mezclan los flujos de agua residual tanto ácidos como alcalinos, con el fin de evitar la carga adicional de sal.

Los efluentes se deben dosificar con un ácido o base adecuados para obtener una solución neutra. Dado que los sistemas de dosificación no pueden hacer frente a efluentes de pH extremo, se debe instalar una instalación intermedia capaz de almacenar efluentes muy ácidos o alcalinos con control automático.

Oxidación

La oxidación de contaminantes se puede conseguir añadiendo una variedad de reactivos. Por ejemplo, se puede utilizar ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio. Otros sistemas implican oxígeno puro y sistemas catalíticos propios.

Eliminación de sólidos

La eliminación de partículas de los efluentes se puede ver obstaculizada por fluctuaciones del flujo. La eliminación de sólidos en suspensión finamente divididos se puede mejorar añadiendo coagulantes/floculantes químicos. Estas sustancias

pueden también contribuir a la eliminación de emulsiones y grasa. Entre las técnicas para eliminar sólidos se incluye la sedimentación, flotación, precipitación, eliminación de agua y filtración.

8.3.4.4.3 *Sistemas secundarios/terciarios*

Están disponibles los siguientes métodos y técnicas:

Adsorción de carbón activo

Las columnas de carbón activo se pueden utilizar para eliminar las concentraciones bajas de metales y para limpiar el efluente final al objeto de proporcionar agua reciclabl. Con el fin de evitar la reducción de la capacidad del carbón activo después de la regeneración, éste debe ser lavado en ácido antes de volver a utilizarlo. El carbón orgánico total (COT) a menudo se puede reducir hasta en un 99% [69, Agencia del Medio Ambiente, 1999].

Resinas de intercambio de iones

El intercambio de iones se lleva a cabo para la eliminación de aniones y cationes no deseados de las aguas residuales. Los cationes son intercambiados por hidrógeno o sodio y los aniones por iones hidroxílicos. Antes del intercambio de iones puede ser necesaria la eliminación de partículas finas que contienen metales. El intercambio de iones puede eliminar cianuro y sulfuro del efluente, no obstante, no destruye el cianuro. Por tal motivo se requiere un tratamiento posterior de regeneración de soluciones.

Procesos de membrana

Los procesos de membrana incluyen la ultrafiltración, la ósmosis inversa y la filtración de membrana. Estos sistemas concentran las soluciones mediante filtración selectiva y normalmente producen un flujo de filtrado puro y un flujo concentrado. Estos procesos se pueden utilizar tanto para limpiar el agua residual para su reutilización como para recuperar el material para su reciclado.

Tratamiento biológico

En condiciones específicas, se puede utilizar un tratamiento biológico para eliminar compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre de las aguas residuales (consúltese el BREF sobre Sistemas de Tratamiento y Gestión de Aguas y Gases Residuales en el sector químico (CWW)). El tratamiento mediante actividad microbiana requiere un estudio detallado de la naturaleza del residuo con el fin de diseñar un sistema de tratamiento biológico apropiado. Los problemas potenciales de la inhibición del proceso debido a la presencia de toxinas se deben identificar mediante un test de tratabilidad. Los sistemas biológicos pueden ser aerobios o anaerobios. Los sistemas típicos incluyen: lechos de filtro por goteo (filtración

biológica); contactores biológicos rotatorios; sistemas de lecho fluidizado; lodos activos; pozo profundo y filtros pulidores.

Técnicas electromecánicas

Los metales se pueden extraer de los flujos acuosos mediante intercambio. Este proceso daría lugar a la descarga de otro metal al flujo acuoso.

8.4 Residuos sólidos aplicables a la industria de LVIC-S

8.4.1 Contaminantes del suelo

La contaminación del suelo puede provenir de:

- fugas (líquidas o sólidas)
- sobrelenado de los tanques fijos o móviles
- apertura de equipos (para mantenimiento, control, etc.)
- desconexión de tanques móviles
- emisiones de polvo
- operaciones anómalas (por ejemplo arranque y parada)
- vertederos de residuos sin control.

Debido a sus características intrínsecas, los compuestos LVIC-S son potencialmente menos perjudiciales para el suelo que los compuestos orgánicos. Sin embargo, se deben tomar precauciones para evitar la contaminación del suelo, teniendo en cuenta las propiedades tóxicas y ecotóxicas de las sustancias emitidas, los requisitos legales y los costes de las diferentes medidas de prevención de la contaminación.

Algunos ejemplos de las diferentes medidas de prevención de la contaminación son:

- protección hermética del suelo y sistemas limitativos;
- sistemas de detección de fugas;
- sistemas de detección de sobrelenado y de control de la fuente;
- evaluación de los riesgos de fugas;
- plantas o depósitos estancos;
- instalaciones para la recogida de líquidos y/o sólidos;
- diseño de las tuberías sobre soportes antes que canalización subterránea;
- minimización del número de bridas por tubería o pieza del equipo;
- etiquetado correcto de las tuberías;
- medidas de organización (p. ej. formación del personal).

Dependiendo del impacto en el medio ambiente, se deben seleccionar las medidas adecuadas para reducir la contaminación del suelo después de haber analizado los costes y beneficios – véase también el BREF sobre Emisiones generadas por el Almacenamiento (ESB).

8.4.2 Medidas para reducir o impedir las descargas al agua

El objetivo debe ser evitar la generación de residuos, especialmente residuos peligrosos, y reutilizar, reciclar o vender cualquier subproducto generado en un proceso como materia prima para otro proceso. La reutilización total, o al menos parcial, de los subproductos no deseados, cuya presencia o formación no se puede evitar, suele ser una cuestión clave ya que permite la reducción de la cantidad de residuos que se ha de eliminar. Antes de tomar una decisión se debe evaluar a fondo la viabilidad de los procesos de reutilización de los subproductos, la situación del mercado, la ubicación de la planta y otras alternativas técnicas para eliminar el excedente de subproducto.

Algunos ejemplos positivos son: la recuperación de flúor de las reacciones de fosfato de roca, su posterior reutilización para producir fluoruro de aluminio y la reutilización del sulfato cálcico proveniente de la producción de dióxido de titanio para fabricar placas de yeso.

Por el contrario, algunos procesos LVIC-S utilizan materias primas que son subproductos de otros procesos. Algunos ejemplos son la producción de derivados de cinc a partir de desechos de metal, la producción de sales de aluminio provenientes de soluciones de decapado y la producción de óxido de hierro a partir de caparraza que es un subproducto que proviene del proceso de fabricación de dióxido de titanio mediante la ruta del sulfato.

En el caso de que la generación de residuos sea inevitable, las emisiones se deben neutralizar y/o reducir, siempre que sea posible, prestando atención a la calidad y la composición de las materias primas, a las rutas de proceso y a las condiciones operativas.

Se pueden identificar los principales contaminantes que se hallan presentes en los residuos gracias al conocimiento de la reacción química, las impurezas de las materias primas, los materiales de construcción, los mecanismos de corrosión y/o la erosión y se validan mediante técnicas analíticas apropiadas. Se debe identificar la presencia de sustancias generadas a partir de operaciones anómalas, ya que las anomalías del proceso pueden transportar sustancias al residuo sólido que normalmente no están presentes.

El reciclado de los residuos depende de factores específicos del emplazamiento tales como combustibles, materias primas utilizadas, productos fabricados, métodos tecnológicos y capacidad de las instalaciones.

8.4.3 Control de los residuos en la industria LVIC-S

Los residuos sólidos pueden suponer un problema medioambiental muy importante para algunos procesos LVIC-S. Aquí únicamente se menciona la producción de carbonato sódico mediante el proceso Solvay (consúltense el capítulo 2) y la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato (consúltense el capítulo 3). En la Sección 1.3.6 y en la Sección 8.4.2 se encuentra una descripción más detallada y algunos ejemplos relacionados con la industria de los productos LVIC-S.

Las características más importantes de la industria de los productos LVIC-S son los residuos provenientes de procesos como:

- flujos residuales de carbonato de sodio (CaCl_2 y otras sales) – consúltense el Capítulo 2;
- flujos residuales de TiO_2 provenientes de la ruta del sulfato (CaSO_4) – consúltense el Capítulo 3;
- residuos que contienen fosfato – consúltense el Capítulo 6;
- flujos residuales provenientes de diferentes sales inorgánicas y compuestos – consúltense el Capítulo 7;
- residuos que contiene halógenos (cloruros y fluoruros) – consúltense el Capítulo 7;

Estos residuos contienen principalmente materia inerte de la materia prima (por ejemplo, iones calcio de la caliza e iones cloruro de la salmuera en la producción de carbonato de sodio), impurezas de la materia prima (por ejemplo, minerales de titanio o cromo), sales insolubles precipitadas, residuos generados durante la neutralización de los flujos de proceso (por ejemplo, neutralización del ácido sulfúrico agotado en la producción de dióxido de titanio por la ruta del sulfato), pérdidas de sólidos durante la manipulación, etc.

Los procedimientos de control de residuos se deben establecer y acordar caso por caso teniendo en cuenta las mejores prácticas. Los residuos deben ser recuperados y reciclados, a menos que no sea factible tanto desde el punto de vista técnico como económico. En general, cuando se han de eliminar los residuos, la empresa debe llevar a cabo una evaluación detallada al objeto de identificar las mejores alternativas medioambientales para la eliminación de los residuos. Cuando la reutilización de los residuos sólidos no es factible, se eliminan en el suelo, en vertederos o se dispersan en un río o en el mar [6, CEFIC, 2002].

8.5 Otros aspectos medioambientales de interés

8.5.1 Vibración

Para reducir las vibraciones se han de tener en cuenta las siguientes medidas primarias y secundarias:

- La prevención mediante la selección de construcciones de baja vibración (p. ej. máquinas que trabajan de forma constante en vez de máquinas a pulsos; roscas en lugar de compresores de pistón);
- montaje antivibración (p. ej. bases para bombas con cimientos de caucho);
- desconexión de las fuentes de vibración y alrededores (p. ej. compensadores y cimientos separados entre compresores de pistón y tuberías conectadas);
- distancia a las áreas de viviendas.

8.5.2 Emisiones de ruido

Para reducir las emisiones de ruido se deben considerar las siguientes técnicas:

- prevención del ruido mediante la construcción adecuada (p. ej. prevención de la vibración resonante);
- absorbentes de sonido (p. ej. para válvulas de seguridad, máquinas de combustión);
- cabina de control de ruido/ encapsulado de las fuentes de ruido (p. ej. compactadores, compresores y otras máquinas);
- diseño de las edificaciones con reducción de ruidos;
- cuando no son suficientes otras medidas, se han de tener en cuenta las instalaciones de protección del ruido y/o la distancia (p. ej. absorción de ruido en plantas abiertas, etc.).

8.5.3 Emisiones de calor

Se deben considerar las siguientes técnicas para utilizar la mayor parte de la energía calorífica disponible y para minimizar la salida de calor al medio ambiente:

- minimización de las pérdidas de calor mediante aislamiento;
- integración del calor en la instalación y en el emplazamiento;
- utilización de la energía a partir de reacciones exotérmicas; esto únicamente es rentable si el nivel energético es suficientemente alto y los consumidores de energía están localmente disponibles.

Un nivel energético bajo que no se pueda utilizar será transferido al medio ambiente mediante la aplicación de sistemas de refrigeración de aire o de refrigeración con agua. Consultese también la Sección 8.8.3.1 sobre Tecnología “pinch”.

8.6 Arranque, parada y condiciones de operación anómalas

8.6.1 Arranque y parada

El arranque y parada de las plantas a menudo origina tasas de emisión y niveles de consumo superiores. Esto se deberá tener en cuenta a la hora de diseñar las plantas y los sistemas de protección medioambiental. Las puestas en marcha y las paradas tienen que incluirse en la formación del personal y se deben describir en los Procedimientos de Operación. Para reducir el número de operaciones de arranque y parada se debe optimizar la planificación de la producción y se debe concienciar al personal que participa en la planificación ya que éste debe ser consciente del impacto medioambiental.

8.6.2 Condiciones de operación anómalas

Las condiciones de operación anómalas son circunstancias que no se espera que sucedan. Algunos ejemplos son:

- pérdida del suministro de energía;
- activación de las válvulas de seguridad como consecuencia de la alta presión;
- perturbaciones en las plantas de producción o en los sistemas de protección del medio ambiente;
- funcionamiento incorrecto.

Para mantener la seguridad en el proceso, cuando se dan condiciones anómalas de operación, es útil y necesario que se analice cada unidad de proceso. Este análisis puede consistir en una investigación sobre las condiciones físico-químicas que podrían tener lugar en el proceso sin que se implanten contramedidas (p. ej. alta presión provocada por el funcionamiento de una bomba cerca de una válvula cerrada o alta temperatura proveniente de la energía entrante en el medio por el funcionamiento de un compresor junto a una válvula cerrada durante cierto tiempo).

Si de la investigación se desprende que se pueden alcanzar intervalos críticos en algunas unidades de la instalación, se han de facilitar procedimientos de seguridad para cada caso detectado. Dependiendo de las condiciones locales, estos procedimientos pueden consistir en medidas técnicas (p. ej. válvulas de seguridad,

procedimientos de gestión, procedimientos de parada). Estas investigaciones y procedimientos forman parte del informe de seguridad (de acuerdo con la Directiva SEVESO II) que se debe elaborar para las instalaciones en las que se manipulan grandes cantidades de sustancias peligrosas.

Los sistemas disponibles para reducir el impacto medioambiental en condiciones de operación anómalas incluyen:

- en tanto que sea viable, las válvulas de seguridad para fluidos peligrosos deben estar conectadas a tratamientos de efluentes adaptados, tales como antorchas, separadores, lavadores;
- las tuberías de aguas residuales deben estar conectadas a depósitos de emergencia para proteger las plantas de tratamiento de aguas residuales de las cantidades de sustancias tóxicas demasiado elevadas;
- las unidades de producción, que manipulan sustancias peligrosas, deben estar equipadas con sistemas de contención.

El personal debe estar capacitado para estas situaciones y debe ser consciente de las implicaciones medioambientales. Un elemento clave en la seguridad del proceso es también el aprendizaje a partir de la experiencia. Cualquier incidente debe estar documentado y analizado para evitar que se repita.

En el caso de condiciones de operación anómalas, la seguridad del proceso no debe comprometer la reducción del impacto medioambiental. En caso de duda, la prevención de accidentes debe tener prioridad frente al control de las emisiones al medio ambiente.

8.7 Mejora de los resultados medioambientales

Los resultados medioambientales globales de los procesos han de ser controlados y los resultados deben ser evaluados de forma regular. Esto se puede llevar a cabo como parte del sistema de gestión, véanse las Secciones 8.8 y 8.9 a continuación.

El primer paso consiste en una recopilación de los datos relevantes teniendo en cuenta, por ejemplo:

- el consumo de materia prima y energía;
- la regeneración y la disipación de los subproductos y de la energía;
- las emisiones a la atmósfera y al agua;
- la cantidad de residuos.

Para obtener esta información, los procesos se deben controlar y se debe poner a disposición una cantidad suficiente de datos. De forma adicional, se han de considerar los índices de producción para obtener los factores de consumo y de emisión específicos. El segundo paso consiste en un análisis de los datos para hallar los efectos medioambientales más importantes, p. ej. realizando un análisis de PARETO (el principio de Pareto afirma que tan solo unos pocos factores vitales son los responsables de producir la mayor parte de los problemas).

Por lo tanto, los datos de todos los procesos del emplazamiento han de quedar a disposición en una base de datos que, a poder ser, abarque varios años para mostrar las tendencias más características. Como parte del sistema de gestión, se podría introducir un sistema de control medioambiental que incluya las tareas de recopilación de datos, análisis y coordinación entre varias unidades.

En instalaciones integradas, la optimización se centrará automáticamente en todo el emplazamiento y no en procesos distintos. Esto permite la coordinación entre varias unidades, por ejemplo, con respecto a la reducción de agua residual en un complejo industrial de productos LVIC-S.

Los sistemas de información medioambiental (tal y como se define en la Iniciativa Responsible Care) también se deben considerar como una herramienta de comunicación útil del sistema de gestión medioambiental.

8.8 Medidas para reducir el impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S

Además de la información sobre el sistema de gestión medioambiental incluida en la Sección 8.9 y la lista de buenas prácticas medioambientales (BPM) en la industria de los productos LVIC-S incluida en el Anexo 3 (véase la Sección 11.3), esta sección ofrece más información específica acerca de las técnicas para reducir el impacto medioambiental en la industria química que son aplicables, en gran medida, a los procesos utilizados en la industria de los productos LVIC-S a lo largo de la Europa de los 25 [6, CEFIC, 2002].

En consonancia con la definición de MTD, las técnicas descritas abarcan el intervalo completo de planificación, diseño, construcción, operación y desmantelamiento de las instalaciones así como las técnicas de puesta en marcha, procedimientos de parada y medidas de prevención de incidentes.

En el caso de que se apliquen procesos alternativos o calidades de producto, se debe realizar una investigación para proporcionar información sobre los diferentes efectos medioambientales (sustitución de producto). Como principio (véanse las disposiciones del Anexo IV de la Directiva IPPC) se prefieren los procesos con

menos riesgos para el medio ambiente y que utilicen sustancias menos peligrosas, siempre y cuando el análisis de coste-beneficio lleve a una conclusión favorable. Sin embargo, se debe prestar atención para que los beneficios medioambientales del nuevo proceso no estén basados sólo en el cambio de ubicación de una etapa de proceso muy contaminante, ya que las conclusiones favorables del análisis de coste-beneficio no serían entonces adecuadas. A continuación se mencionan ejemplos [6, CEFIC, 2002]:

- Algunos productos LVIC-S se fabrican a partir de minerales cuya pureza puede variar mucho en función de la naturaleza del mineral, la ubicación de la mina, la calidad de los pretratamientos llevados a cabo en la ubicación de la mina, etc. Por lo tanto, el rendimiento de una planta determinada con respecto a sus datos de consumo y de emisión puede parecer muy pobre si se compara con otra unidad. Esto se debe a que la planta citada incluye el pretratamiento de la materia prima que suele formar parte de la actividad de extracción. El rendimiento de las plantas examinadas se debe comparar de forma integrada incluyendo emisiones externas.
- Algunos procesos LVIC-S generan grandes cantidades de residuos sólidos. Un caso típico es el sulfato cálcico residual proveniente de la producción de dióxido de titanio. Aunque en muchos casos se puede reutilizar (p. ej. para la fabricación de placas de yeso), en realidad sólo se puede hacer en algunas ubicaciones. En otras instalaciones, la reutilización total o parcial de un subproducto puede ser difícil por diferentes razones tales como la distancia para su reutilización, la calidad, la competencia con fuentes ya existentes, la compatibilidad de los volúmenes con los requisitos de mercado, los costes, etc. Suele existir además una cuestión de seguridad, en lo que respecta a la continuación del proceso principal, dado que puede carecer de sentido comercial el depender íntegramente de un mercado volátil del coproducto de bajo coste, a menos que en la práctica se confirme primero una estrategia a largo plazo por la reutilización del subproducto. A menudo, la única forma práctica de eliminar los materiales de residuo consiste en verterlos a un río o al mar o llevarlos a vertederos, un aspecto que se debe tener en cuenta.
- Del mismo modo algunos procesos LVIC-S descargan grandes cantidades de sales disueltas en agua. Un caso típico es el residuo de las soluciones de cloruro de calcio provenientes de la producción de carbonato de sodio. Teniendo en cuenta el mercado reducido, sólo se puede reutilizar una parte del CaCl_2 en condiciones favorables.

8.8.1 Técnicas de gestión para implementar la protección medioambiental integrada

La gestión efectiva es un punto clave de los resultados medioambientales y es un componente importante de las MTD. Se requiere un compromiso real para esta-

blecer objetivos, fijar metas, mediciones y revisiones de acuerdo con los resultados. Este enfoque sistemático puede verse respaldado por la obtención de normas de gestión de certificación independiente tales como ISO 14001 y EMAS.

En las siguientes secciones se facilita información sobre las principales técnicas de gestión que se pueden aplicar a todos los niveles de gestión. La base para la toma de decisiones son criterios concretos de resultados económicos y medioambientales.

8.8.1.1 COMPROMISO DE LA ALTA GERENCIA

El compromiso de las empresas que suscribieron la iniciativa del “Responsible Care” ofrece un marco excelente para la implantación de técnicas de gestión. Las empresas, a través de sus altos directivos, deben comprometerse con los aspectos clave de esta iniciativa y deben ser capaces de demostrar que los están aplicando. Los aspectos clave son:

- se debe identificar y tener en cuenta todos los impactos en materia de salud, seguridad y medio ambiente de las diferentes actividades, productos y procesos;
- existe un compromiso para que se cumplan las normas legales, como requisito mínimo, y para trabajar con las autoridades al objeto de desarrollar e implementar otras medidas en caso necesario;
- los empleados y contratistas son conscientes del compromiso asumido por la empresa y se comprometen a su cumplimiento;
- hay un diálogo abierto tanto dentro como fuera de la organización.

Aunque una empresa no haya suscrito formalmente la iniciativa, cabe esperar que aspire a cumplir sus principios, particularmente si la compañía publica regularmente sus informes HSE (Autoridades de sanidad y seguridad).

8.8.1.2 ORGANIZACIÓN Y RESPONSABILIDAD

Debe existir una estructura clara para la gestión de las cuestiones medioambientales en general y para garantizar el cumplimiento de la autorización del IPPC en particular. Esta estructura debe estar totalmente integrada dentro de sistemas más amplios de toma de decisiones en la empresa y en el emplazamiento dirigidos a los titulares de procesos. Muchos emplazamientos tienen un comité de gestión y cabe esperar que las cuestiones medioambientales estén en su orden del día y que se examinen a intervalos regulares.

Debe haber un punto claro de contacto a nivel de la compañía para la autorización IPPC, que pueda servir de interfaz entre las autoridades y el titular del proceso. No obstante, este contacto no debe reducir las responsabilidades de otros miembros del personal a la hora de garantizar el compromiso con la autorización IPPC.

El cumplimiento medioambiental del proceso también depende de la atención y de la concienciación del personal de la empresa. El personal debe ser consciente de este cumplimiento medioambiental y debe quedar claro su papel a la hora de mantener el elevado cumplimiento medioambiental de la compañía. La empresa debe reforzar el mensaje de que la protección al medio ambiente es una cuestión clave para la propia compañía. Una forma de llevarlo a cabo consiste en hacer que el resultado medioambiental forme parte de las evaluaciones anuales de desempeño personal.

La responsabilidad sobre la planificación y ejecución del mantenimiento de los equipos de proceso debe ser clara. Cuando proceda, se debe tener en cuenta la planificación y la programación de la producción con el fin de minimizar la generación de residuos.

El resultado medioambiental global del proceso se debe controlar y los resultados se deben considerar de forma periódica y deben formar parte del proceso de evaluación de la gestión. Los indicadores del comportamiento medioambiental se deben utilizar con este fin. En este aspecto tiene especial relevancia el compromiso con la mejora continua del medio ambiente como la que se exige por las normas de gestión (ISO 14001, EMAS).

Se ha de elaborar un plan de contingencia que permita identificar los tipos de incidentes potenciales y que sirva de guía clara a la hora de saber cómo gestionar los incidentes y quién es el responsable de los mismos. En determinadas circunstancias, esta información ha de ser notificada a las autoridades como condición del proceso de autorización, un aspecto que debe quedar bien definido. Se deben llevar a cabo procedimientos para identificar, responder y aprender de todas las quejas e incidentes.

8.8.1.3 MANTENIMIENTO

En la medida en que sea adecuado, se debe disponer y debe quedar registrado un programa de mantenimiento preventivo, junto con pruebas de diagnóstico si esto fuera útil. Todo el personal debe ser consciente del papel que pueden desempeñar a la hora de estar alerta, por ejemplo, en relación con los problemas inesperados en el proceso y las fugas y se han de llevar a cabo procedimientos adecuados para fomentar la participación del personal. Se debe disponer de un proce-

dimiento para autorizar las modificaciones y para llevar a cabo las comprobaciones después de las modificaciones, antes de la puesta en marcha del proceso.

8.8.1.4 CONTROL DEL PROCESO

El titular debe ser capaz de demostrar que el proceso está controlado adecuadamente. En muchos casos esto implica el empleo de un sistema informático con capacidad para garantizar el control en situaciones de emergencia. Como se ha descrito más arriba, deben existir registros de producción y un procedimiento para asegurar que son objeto de revisiones periódicas.

8.8.1.5 MINIMIZACIÓN DE LOS RESIDUOS

La minimización de los residuos se debe evaluar periódicamente de acuerdo con un programa definido. Se debe animar al personal a que participe activamente en estas iniciativas.

8.8.1.6 DISEÑO

En las etapas iniciales del proyecto se deben considerar las implicaciones medioambientales de un nuevo proceso o producto y, posteriormente, se deben revisar de forma continua a intervalos regulares. Esta es la manera más rentable de introducir mejoras en los resultados medioambientales totales. Cuando se toman decisiones importantes del proceso que afectan a los resultados medioambientales de la unidad, debe existir la evidencia de que se han considerado y evaluado las opciones alternativas del proceso y debe existir la posibilidad de mantener un registro de auditoría del proceso del diseño y de toma de decisiones.

8.8.1.7 FORMACIÓN

Todo el personal debe estar concienciado con las implicaciones legales y reguladoras de la autorización para el proceso y sus actividades de trabajo. Se debe facilitar formación a todo el personal implicado en el proceso de puesta en funcionamiento y esto debe incluir las implicaciones medioambientales de su trabajo y los procedimientos para hacer frente a los incidentes. Deben existir registros de la formación facilitada al personal.

8.8.1.8 FINANZAS Y CONTABILIDAD

Las empresas de productos LVIC-S deben demostrar una buena comprensión de los costes asociados a la generación de residuos en el proceso. Esto se puede lograr realizando prácticas contables que aseguren que la eliminación de residuos y otros costes medioambientales significativos se atribuyen a los procesos en cuestión. El titular del proceso debe ser capaz de demostrar que los recursos adecuados están destinados a mantener el funcionamiento del proceso de conformidad con la autorización medioambiental.

8.8.2 Uso prudente de los recursos

8.8.2.1 MATERIAS PRIMAS

Los gastos en materias primas son normalmente la parte más costosa de producir productos químicos de gran volumen - sólidos y otros.

En consecuencia, la potenciación del rendimiento mediante la aplicación de procesos efectivos y unos reactores bien diseñados son, en la mayoría de los casos, los objetivos estratégicos. Al mismo tiempo, se minimizan las emisiones a la atmósfera y al agua así como la generación de residuos que pueden ser evitados; esto se debe a que se suprimen las pérdidas de material en reacciones consecutivas o secundarias. Por otra parte, la mejora del rendimiento hacia límites técnicamente alcanzables puede conducir, en algunos casos, a mayores consumos y emisiones de energía específicos a partir de la generación de energía, lo que se traduce en costes de producción adicionales.

Así, además de la visión integrada de los efectos medioambientales y económicos de una planta, se deben tener en cuenta otros aspectos tales como:

- los parámetros de seguridad pueden obligar a que el proceso funcione en condiciones menos eficientes;
- los coproductos o los productos secundarios que inevitablemente surgen en algunos procesos pueden ser:
 - reciclados dentro del proceso;
 - utilizados como materia prima en otras unidades de producción en la instalación;
 - vendidos después de un tratamiento adicional o sin él (se debe tener en cuenta aquí la variabilidad del mercado para los coproductos y el efecto potencial en la seguridad del proceso de producción principal).

Sólo los residuos remanentes han de ser tratados como efluentes o eliminados como residuos sólidos.

8.8.2.2 MANIPULACIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR EN EMPLAZAMIENTOS INTEGRADOS O EN UNA ÚNICA INSTALACIÓN

En concreto, en los emplazamientos complejos y más grandes con plantas interconectadas y sistemas de tuberías (complejos químicos integrados dentro de la industria LVIC-S), puede tener sentido que se permita la formación de subproductos si estos se pueden utilizar económicamente en otras instalaciones en el mismo emplazamiento. Los emplazamientos más pequeños con una única instalación se deben optimizar en lo que respecta a los circuitos de reciclado cerrados.

Habida cuenta de que la materia prima y el flujo de producto se comparten por medio de los sistemas de tuberías entre las diferentes instalaciones en emplazamientos más grandes de complejos químicos integrados, esto permite que se eviten los riesgos por transporte y procedimientos de llenado y descarga, así como las emisiones que se originan de estos procedimientos.

8.8.2.3 RELACIÓN ENTRE COSTES Y UBICACIÓN

En el diseño de nuevas instalaciones, los resultados de una evaluación sobre los indicadores de rendimiento (análisis coste-beneficio) son decisivos para hallar las condiciones óptimas de operación de la nueva planta. Por este motivo, se debe llevar a cabo una investigación sobre las técnicas disponibles y los gastos necesarios. Además, se hace una estimación de los gastos de explotación de la materia prima, la energía, los productos, los residuos, etc., así como sobre el desarrollo del futuro mercado. La cantidad de materia prima y el tratamiento de los residuos tiene una influencia cada vez mayor en los costes. Como consecuencia de la optimización de la economía, una manipulación y un procesado efectivos de la materia prima permiten mejorar los resultados medioambientales.

Las subvenciones, los impuestos y otros gastos (por ejemplo gastos de transporte) también influyen en la decisión a la hora de seleccionar la ubicación de una planta. La limitación de los recursos de inversión genera restricciones de los recursos financieros disponibles y de las evaluaciones de riesgo (desarrollo estimado de los riesgos políticos, monetarios y de mercado, etc.).

8.8.2.4 AGENTES DE PROCESO Y PRODUCTOS AUXILIARES

En ciertas etapas del proceso en las unidades de reacción o de recuperación son necesarias las entradas de agentes de proceso y de productos auxiliares. Algunos se utilizan en circuitos cerrados de circulación (p. ej. un circuito medio de transferencia de calor). Otros sirven como aditivos, estabilizantes, agentes aglutinantes,

tes para recoger los productos líquidos después de pequeños derrames o de trabajos de mantenimiento, etc.

Antes de su selección y uso, se deben considerar sus propiedades químicas y físicas, especialmente los efectos perjudiciales en el hombre y en el medio ambiente. Una vez llevado a cabo el análisis coste-beneficio se dará preferencia a los agentes de proceso y a los productos auxiliares adecuados con menor potencial tóxico o ecotóxico. También se deben considerar los requisitos de la recuperación o eliminación de residuos.

8.8.3 Energía y servicios

Las instalaciones de productos LVIC-S suelen estar ubicadas en emplazamientos integrados. En la mayoría de los casos, en estos emplazamientos industriales se dispone de plantas energéticas con una eficiencia global alta del 70 a 90% disponible gracias a los sistemas de cogeneración que integran energía y calor [86, El Consejo de la UE, 2004]. En comparación, la eficiencia global de las centrales energéticas convencionales (sin sistemas de cogeneración) que suministran electricidad a los usuarios alcanza sólo el 35 - 40% [6, CEFIC, 2002].

De forma paralela a la generación de calor y energía en el emplazamiento de producción de una planta energética, ciertas plantas que producen LVIC-S pueden recuperar la energía y ésta se puede utilizar en otras plantas del mismo emplazamiento. A tal fin es necesario crear redes de varios sistemas de tuberías para diferentes flujos de energía. Algunos ejemplos son:

- tuberías de vapor para los diferentes niveles de presión/temperatura;
- tuberías de condensación para los diferentes niveles de presión/temperatura;
- sistemas de tuberías para agua templada;
- sistemas de tuberías para gas residual con poder calorífico.

Es necesario aplicar un registro de datos sistemático y una interpretación de todos los flujos de energía – generación y consumo – para una dirección decisiva en relación con el uso de la energía y la generación de energía en las plantas energéticas. Por ejemplo, un método para la evaluación de datos es “el método pinch” (véase la Sección 8.8.3.1 a continuación y el BREF Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW)).

Si se realiza la gestión y la distribución de la energía de forma correcta, se puede utilizar la cantidad máxima de energía generada y se debe generar el mínimo de energía en las plantas energéticas. Como consecuencia, se reducirán las emisiones provenientes de la generación de energía en las plantas energéticas. La condición inicial para aplicar el sistema descrito de ahorro de energía es la instalación

ción de una tecnología costosa de control automático. Se deben realizar investigaciones sobre costes y efectos medioambientales.

Siempre y cuando sea técnicamente posible y económicamente razonable, la energía generada en las plantas del proceso se debería utilizar mediante métodos directos e indirectos como p. ej. entrada de vapor directo, transferencia de calor o turbina de expansión como suplemento de un motor eléctrico. La optimización del consumo de energía en las unidades de proceso debe estar respaldada por una tecnología de control automático y sistemas informáticos y ser supervisada por el personal.

Además de las redes de energía, se suelen suministrar sistemas de tuberías adicionales que abastecen a todas las instalaciones del emplazamiento mediante aire comprimido, nitrógeno comprimido y agua refrigerada (véase el BREF sobre Sistemas de refrigeración industrial). Las producción y el transporte de estos fluidos también requiere energía y, por tanto, la optimización de su producción, distribución y recuperación es notable desde el punto de vista económico y medioambiental. Están justificadas las consideraciones similares a la optimización de energía.

8.8.3.1 TECNOLOGÍA “PINCH”

La tecnología “pinch” es una herramienta muy difundida y conocida. Se utiliza para optimizar los procesos de producción, ahorrar en el consumo de energía y agua y reducir el impacto de las descargas residuales.

La tecnología “pinch” es una de las metodologías que sirve para optimizar el uso de los productos consumibles en los procesos y en los emplazamientos mediante la introducción de técnicas de integración de proceso. En principio se utilizó como herramienta para ahorrar energía con el fin de mejorar la eficiencia térmica en las industrias químicas y de procesado.

En la actualidad, este método se ha transferido a la minimización del agua y de las aguas residuales. Su concepto es definir y encontrar potenciales de ahorro de agua y minimizar los vertidos de aguas residuales mediante cambios en los procesos.

En cuanto a la industria de los productos LVIC-S, hay muchas limitaciones que pueden hacer que la aplicación de la tecnología “pinch” resulte complicada. Por ejemplo:

- un requisito previo es la disponibilidad de un balance informatizado de masa y energía de la planta. Estos modelos de simulación no siempre son posibles,

- entre otras cosas, por la dificultad de simular procesos que incluyan reacciones iónicas y de sólidos;
- los flujos cruzados que contienen sólidos son una de las muchas limitaciones.

Se debe realizar un análisis preliminar sobre la utilidad y la practicabilidad de la tecnología “pinch”.

8.9 Instrumentos de gestión medioambiental

Descripción

El mejor comportamiento medioambiental se suele conseguir mediante la instalación de la mejor tecnología y su puesta en funcionamiento de la forma más efectiva y eficiente posible. Esto lo reconoce la directiva IPPC, que define “técnicas” como *“la tecnología utilizada junto con la forma en que la instalación está diseñada, construida, mantenida, explotada y desmantelada”*.

Para las instalaciones IPPC, un sistema de gestión medioambiental es una herramienta que los empresarios pueden utilizar para abordar de una manera sistemática y objetiva las cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento. Un sistema de gestión medioambiental incluye la estructura organizativa, las responsabilidades, las prácticas, los procedimientos, los procesos y los recursos necesarios para el desarrollo, implementación, mantenimiento, revisión y monitorización de la política medioambiental. Los sistemas de gestión medioambiental son más efectivos y eficientes cuando forman parte integrante de la gestión y el funcionamiento globales de una instalación.

En el marco de la Unión Europea, muchas organizaciones han decidido de forma voluntaria implementar sistemas de gestión medioambiental basados en la EN ISO 14001:1996 o en el reglamento comunitario de ecogestión y ecoauditoría EMAS. EMAS incluye los requisitos para un sistema de gestión de la EN ISO 14001 pero pone especial énfasis en el cumplimiento de la legalidad, el comportamiento medioambiental y la implicación de los empleados; también requiere verificación externa del sistema de gestión y validación de una declaración medioambiental pública (en la EN ISO 14001 la autodeclaración puede sustituir a la verificación externa). También hay muchas organizaciones que han decidido poner en marcha sistemas de gestión medioambiental no normalizados.

Aunque tanto los sistemas normalizados (EN ISO 14001:1996 y EMAS) como los sistemas no normalizados (“personalizados”) consideran, en principio, a la *organización* como la entidad, este documento restringe el enfoque y no incluye todas las actividades de la organización, como p. ej. en el caso de sus productos y servi-

cios, puesto que la entidad regulada en virtud de la directiva IPPC es la *instalación* (tal y como se define en el artículo 2).

Un sistema de gestión medioambiental para una instalación IPPC puede contener los siguientes componentes:

- (a) definición de una política medioambiental.
- (b) planificación y establecimiento de objetivos.
- (c) implementación y funcionamiento de los procedimientos.
- (d) control y acciones correctivas.
- (e) revisión de la gestión.
- (f) preparación de una declaración medioambiental regular.
- (g) validación por parte de un organismo certificador o de un verificador externo de sistemas de gestión medioambiental.
- (h) consideraciones de diseño para el desmantelamiento de la planta al final de su vida útil.
- (i) desarrollo de tecnologías más limpias.
- (j) indicadores de referencia.

Estas características se explican con mayor detalle a continuación. Para obtener más información sobre los componentes (a) a (g), todos ellos incluidos en el EMAS, véase también la documentación de referencia indicada más adelante.

(a) Definición de una política medioambiental

La alta dirección es responsable de definir una política medioambiental para una instalación y de garantizar que:

- sea apropiada a la naturaleza, la escala y la repercusión medioambiental de las actividades;
- incluya un compromiso para la prevención y el control de la contaminación;
- incluya el compromiso de cumplir con todas las regulaciones y legislaciones medioambientales aplicables y con otras obligaciones que suscriba la organización;
- ofrezca el marco adecuado para establecer y revisar los objetivos medioambientales;
- se documente y se comunique a todos los empleados;
- esté a disposición del público y de todas las partes interesadas.

(b) Planificación, es decir:

- procedimientos para identificar los aspectos medioambientales de la instalación que permitan determinar las actividades que tienen o pue-

den tener un impacto importante en el medio ambiente y para mantener actualizada dicha información;

- procedimientos para identificar y brindar acceso a obligaciones legales y otras obligaciones que la organización suscriba y que se puedan aplicar a los aspectos medioambientales de sus actividades;
- establecimiento y revisión de los objetivos medioambientales documentados, teniendo en cuenta los requisitos legales y otros requisitos, así como la opinión de las partes interesadas;
- establecimiento y actualización periódica de un programa de gestión medioambiental que incluya la designación de responsabilidades para la consecución de los objetivos y metas en cada función y nivel relevante, así como los medios y el plazo de tiempo en el que deben llevarse a cabo.

(c) Implementación y funcionamiento de los procedimientos

Es importante contar con sistemas implantados que garanticen que los procedimientos se conozcan, se entiendan y se cumplan; por lo tanto, una gestión medioambiental efectiva incluye:

(i) Estructura y responsabilidad

- definición, documentación y comunicación de funciones, responsabilidades y autoridades; esto conlleva el nombramiento de un representante específico para la gestión;
- obtención de los recursos imprescindibles para la implementación y el control del sistema de gestión medioambiental, entre los que se cuentan los recursos humanos y los conocimientos especializados, la tecnología y los recursos financieros;

(ii) Formación, concienciación y competencia

- identificación de las necesidades de formación para garantizar que todo el personal, cuyo trabajo pueda afectar de forma significativa a los impactos medioambientales de la actividad, reciba la formación adecuada.

(iii) Comunicación

- determinación y mantenimiento de procedimientos de comunicación interna entre los diversos niveles y funciones de la instalación, así como procedimientos que fomenten el diálogo con terceras partes interesadas y procedimientos para recibir, documentar y, en caso necesario,

responder a comunicaciones importantes por parte de terceros interesados.

(iv) Implicación de los empleados

- implicación de los empleados en el proceso para conseguir un alto nivel de comportamiento medioambiental, aplicando las formas adecuadas de participación, tales como un libro de sugerencias, grupos de trabajo basados en proyectos o comités medioambientales.

(v) Documentación

- determinación y mantenimiento actualizado de la información, en papel o formato electrónico, para describir los elementos principales del sistema de gestión y su interacción y para remitir cualquier documentación relacionada.

(vi) Proceso de control eficiente

- control adecuado de los procesos bajo cualquier modo de funcionamiento, es decir, preparación, arranque, operaciones rutinarias, parada y condiciones anómalas;
- identificación de los principales métodos e indicadores de rendimiento para medir y controlar estos parámetros (p. ej. flujo, presión, temperatura, composición y cantidad);
- documentación y análisis de condiciones de funcionamiento anómalas para identificar la raíz del problema, solucionarlo y evitar que vuelva a producirse. Esto se puede conseguir, en mayor medida, aplicando una cultura de no culpabilidad, mediante la cual la identificación de las causas es más importante que conocer o culpar al causante.

(vii) Programa de mantenimiento

- elaboración de un programa de mantenimiento estructurado basado en descripciones técnicas del equipo, normas, etc., así como de posibles fallos del equipo y sus consecuencias;
- apoyo del programa de mantenimiento con los sistemas adecuados de registro y pruebas de diagnóstico;
- reparto claro de responsabilidades para la planificación y la ejecución del mantenimiento;

(viii) Preparación y respuesta ante emergencias

- elaboración y mantenimiento de procedimientos para identificar accidentes y situaciones de emergencia potenciales, preparar la respuesta y prevenir y mitigar el impacto medioambiental asociado a los mismos.

(d) Control y acciones correctivas, por ejemplo:

(i) Monitorización y mediciones

- elaboración y mantenimiento de procedimientos documentados para monitorizar y medir con regularidad las características principales de las operaciones y actividades que pueden tener un impacto significativo en el medio ambiente, incluidos el registro de la información sobre el nivel de seguimiento, los controles operativos relevantes y el cumplimiento de los objetivos medioambientales de la instalación (*véase también el documento de referencia sobre Supervisión de emisiones*).
- elaboración y mantenimiento de un procedimiento documentado que evalúe periódicamente el cumplimiento de la legislación y las regulaciones medioambientales pertinentes.

(ii) Acción correctiva y preventiva

- elaboración y mantenimiento de procedimientos que definan la responsabilidad y la autoridad para la gestión e investigación de condiciones no conformes con los permisos, otras obligaciones legales así como los objetivos, las acciones pertinentes para mitigar los posibles impactos provocados y la puesta en marcha de acciones correctivas y preventivas apropiadas a la magnitud del problema y proporcionales al impacto medioambiental producido.

(iii) Registros

- elaboración y mantenimiento de procedimientos para la identificación, el mantenimiento y la disposición de registros medioambientales legibles, identificables y fáciles de encontrar, incluidos los registros de formación y los resultados de las auditorías y las revisiones.

(iv) Auditoría

- elaboración y mantenimiento de programas y procedimientos para la realización de auditorías periódicas sobre el sistema de gestión medioambiental que incluyan entrevistas con el personal, inspección de las condiciones de funcionamiento y del equipo y revisión de los registros y la documentación y que redunden en un informe escrito realizado de forma imparcial y objetiva por los empleados (auditorías internas) o por empresas externas (auditorías externas), que cubran el ámb-

bito, la frecuencia y las metodologías de la auditoría, así como las responsabilidades y las obligaciones para la realización de auditorías y el registro de los resultados, con el fin de determinar si el sistema de gestión medioambiental se ajusta o no a los términos planificados y si la implantación y el mantenimiento son correctos;

- realización de la auditoría o del ciclo de auditorías, cuando sea apropiado, a intervalos nunca superiores a tres años, dependiendo de la naturaleza, la escala y la complejidad de las actividades, la importancia de los impactos medioambientales asociados, la importancia y la urgencia de los problemas detectados en anteriores auditorías y el historial de los problemas medioambientales: las actividades más complejas y con un impacto medioambiental más significativo se auditán con mayor frecuencia;
- establecimiento de los mecanismos adecuados para garantizar que los resultados de la auditoría se pongan en práctica.

(v) Evaluación periódica del cumplimiento legal

- análisis del cumplimiento de la legislación medioambiental aplicable y de las condiciones de los permisos medioambientales que mantiene la instalación.
- documentación de la evaluación.

(e) Revisión de la gestión, por ejemplo:

- revisión por parte de la alta dirección, en los intervalos que se determine, del sistema de gestión medioambiental para garantizar su idoneidad, adecuación y efectividad en todo momento;
- certificación de que se recoge toda la información necesaria para que la dirección pueda llevar a cabo esta evaluación;
- documentación de la revisión.

(f) Preparación de una declaración medioambiental regular:

- preparación de una declaración medioambiental que preste especial atención a los resultados obtenidos por la instalación y los compare con sus objetivos medioambientales. Se redacta con regularidad (una vez al año o con menos frecuencia), dependiendo de la importancia de las emisiones, la generación de residuos, etc. Tiene en cuenta la necesidad de informar a terceras partes que puedan estar interesadas, y está a disposición del público (en publicaciones electrónicas, bibliotecas, etc.).

Cuando se redacta una declaración, el titular puede utilizar indicadores de comportamiento medioambiental importantes ya existentes, garantizando que los indicadores elegidos:

- i. ofrecen una evaluación adecuada del comportamiento de la instalación;
- ii. son comprensibles y no son ambiguos;
- iii. permiten realizar una comparativa anual para evaluar el desarrollo del comportamiento medioambiental de la instalación;
- iv. permiten realizar comparativas con referentes sectoriales, nacionales o regionales cuando sea apropiado;
- v. permiten realizar comparativas con obligaciones reguladoras cuando sea apropiado.

(g) Validación por parte de un organismo certificador o de un verificador externo de sistemas de gestión medioambiental:

- al contar con la validación por parte de un organismo certificador o de un verificador externo de sistemas de gestión medioambiental, del sistema de gestión, de la auditoría y de la declaración medioambiental, se consigue mejorar la credibilidad del sistema si se lleva a cabo de la forma adecuada.

(h) Consideraciones de diseño para el desmantelamiento de la planta al final de su vida útil

- tener en cuenta el impacto medioambiental que conllevará el desmantelamiento final de la unidad a la hora de diseñar una planta nueva, como medida preventiva que permita realizar un desmantelamiento más sencillo, limpio y económico.
- el desmantelamiento plantea riesgos medioambientales por la contaminación del suelo (y las aguas subterráneas) y genera enormes cantidades de residuos sólidos. Las técnicas preventivas son específicas de cada proceso, pero hay que tener en cuenta una serie de consideraciones generales:
 - i. evitar estructuras subterráneas.
 - ii. incorporar características que faciliten el desmantelamiento.
 - iii. elegir acabados de superficie que se pueden descontaminar fácilmente.
 - iv. emplear una configuración de equipo que minimice los productos químicos atrapados y facilite el drenaje o la limpieza.
 - v. diseñar unidades flexibles autosuficientes que permitan un cierre por etapas.
 - vi. emplear materiales biodegradables y reciclables siempre que sea posible.

(i) Desarrollo de tecnologías más limpias:

- la protección del medio ambiente debe constituirse como factor integrante de cualquier actividad de diseño del proceso, que lleve a cabo el titular, puesto que las técnicas incorporadas en las etapas iniciales del diseño son más efectivas y económicas. Las actividades o los estudios de I+D pueden, por ejemplo, brindar importancia al desarrollo de tecnologías más limpias. Como alternativa a las actividades internas se pueden desarrollar planes para estar al día y, cuando corresponda, del trabajo realizado por otros titulares o institutos de investigación activos en el campo concreto.

(j) Indicadores de referencia, p. ej.:

- elaboración sistemática y periódica de comparativas con referentes sectoriales, nacionales o regionales, en aspectos tales como la eficiencia energética y las actividades de conservación de energía, la elección de materiales de entrada, las emisiones a la atmósfera y los vertidos en el agua (utilizando, por ejemplo, el inventario europeo de emisiones contaminantes, EPER), el consumo de agua y la generación de residuos.

Sistemas de gestión medioambiental normalizados y no normalizados:

Un sistema de gestión medioambiental puede adoptar un sistema normalizado o no normalizado ("personalizado"). La implementación y la adhesión a un sistema normalizado aceptado internacionalmente, como es el caso de la EN ISO 14001:1996, dota de mayor credibilidad al sistema de gestión medioambiental en cuestión, sobre todo si está sujeto a una verificación externa rigurosa. EMAS ofrece una credibilidad adicional puesto que interactúa con el público mediante la declaración medioambiental y el mecanismo que garantizan el cumplimiento de la legislación medioambiental aplicable. Sin embargo, los sistemas no normalizados pueden ser, en principio, igualmente efectivos, siempre y cuando el diseño y la implementación sean los adecuados.

Ventajas medioambientales logradas

La implementación y la adhesión a un sistema de gestión medioambiental consiguen que el titular preste mayor atención al comportamiento medioambiental de la instalación. En particular, el mantenimiento y el cumplimiento de unos procedimientos operativos claros para afrontar situaciones tanto normales como anómalas, y las líneas de responsabilidad asociadas garantizan que las condiciones de autorización de la instalación y otros objetivos medioambientales se cumplan en todo momento.

Por lo general, los sistemas de gestión medioambiental garantizan la mejora continua del comportamiento medioambiental de la instalación. Cuanto más

pobre sea el punto de partida, más significativas serán las mejoras a corto plazo que puedan esperarse. Si la instalación ya ofrece un buen comportamiento medioambiental, el sistema ayuda al titular a mantener un alto nivel de comportamiento medioambiental.

Efectos cruzados

Las técnicas de gestión medioambiental están pensadas para rebajar el impacto medioambiental global, aspecto que coincide con el enfoque integrado de la directiva IPPC.

Datos operativos

No se ha aportado información específica.

Aplicabilidad

Los componentes descritos anteriormente se aplican habitualmente en todas las instalaciones IPPC. El ámbito de aplicación (p. ej. el nivel de detalle) y la naturaleza de los sistemas de gestión medioambiental (p. ej. normalizados o no normalizados) estarán relacionados, por norma general, con la naturaleza, la escala y la complejidad de la instalación, y con la serie de impactos medioambientales que pueda tener.

Economía

Resulta complicado determinar con precisión los costes y las ventajas económicas resultantes por la introducción y el mantenimiento de un buen sistema de gestión medioambiental. A continuación presentamos una serie de estudios.

No obstante, se trata de simples ejemplos, y sus resultados no son del todo coherentes. Tal vez no representen a todos los sectores de la Unión Europea y, por lo tanto, conviene analizarlos con precaución.

Un estudio sueco realizado en 1999 encuestó a las 360 empresas suecas con certificación ISO y registro EMAS. Tras recoger un 50% de respuestas, estas son algunas de las siguientes conclusiones que se extrajeron:

- los gastos que conlleva la introducción y el manejo de un sistema de gestión medioambiental son altos pero no desproporcionados, excepto en el caso de empresas muy pequeñas. Los gastos han de ir decreciendo con el paso del tiempo;
- es posible reducir costes si se establece un alto grado de coordinación e integración del sistema de gestión medioambiental con otros sistemas de gestión;
- la mitad de los objetivos medioambientales dan sus frutos al cabo de un año; se reducen los costes y/o aumentan los ingresos;

- el mayor ahorro de costes se produjo al reducir el gasto en energía, materias primas y tratamiento de residuos;
- casi todas las empresas creen que su posición en el mercado se ha reforzado gracias al sistema de gestión medioambiental. Un tercio de las empresas certifican un aumento de los ingresos gracias al sistema de gestión medioambiental.

En algunos Estados miembros, si la instalación cuenta con algún tipo de certificado, se aplica un descuento a los honorarios de supervisión.

Algunos estudios¹ demuestran que hay una relación inversa entre el tamaño de la empresa y los costes de implementación de un sistema de gestión medioambiental. Similar es la relación que afecta al periodo de recuperación del capital invertido. De ambos elementos se deduce que en las PYMES la relación entre costes y beneficios es menos favorable que en el caso de grandes empresas.

Según un estudio suizo, el coste medio de elaboración y puesta en funcionamiento de la norma ISO 14001 puede variar:

- Para una empresa de entre 1 y 49 empleados se necesitan 64.000 francos suizos (44.000 euros) para elaborar los sistemas de gestión medioambiental y 16.000 francos suizos (11.000 euros) al año en mantenimiento.
- Para un emplazamiento industrial con más de 250 empleados se necesitan 367.000 francos suizos (252.000 euros) para elaborar los sistemas de gestión medioambiental y 155.000 francos suizos (106.000 euros) al año en mantenimiento.

Estas cifras aproximadas no representan necesariamente el coste real para cualquier emplazamiento industrial, ya que el importe dependerá, en gran medida, de diversos aspectos relevantes (contaminantes, consumo de energía...) y de la complejidad de los problemas que se van a analizar.

Un reciente estudio alemán (Schaltegger, Stefan y Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, febrero 2002, p. 106) presenta los siguientes gastos en sistemas de gestión medioambiental en diversos ámbitos. Cabe destacar que estas cifras son muy inferiores a

¹E.g. Dylllick and Hamschmidt (2000, 73) citado en Klemisch H. and R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI hojas 01/02, enero de 2002, p 15; Clausen J., M. Keil y M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU.Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Instituto para la Investigación de la economía ecológica (Berlín) y la ecología – Instituto para la política medioambiental internacional y europea (Berlín), 2002, p 15.

las del estudio suizo citado anteriormente. Se confirma así la dificultad que conlleva determinar los costes de un sistema de gestión medioambiental.

Costes de elaboración (euros):

mínimo - 18750
máximo - 75000
medio - 50000

Costes de validación (euros):

mínimo - 5000
máximo - 12500
medio - 6000

Un estudio, llevado a cabo por el Instituto Alemán de Empresarios (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn), brinda información sobre el ahorro medio anual gracias al sistema comunitario de gestión y auditoría medioambientales (EMAS) y al tiempo aproximado que tarda en recuperarse la inversión. Por ejemplo, para unos costes de implantación de 80.000 euros, calculan un ahorro medio de 50.000 euros al año, lo que corresponde a un periodo de recuperación de la inversión de un año y medio.

Para calcular los costes externos relativos a la verificación del sistema se puede acudir al Foro Internacional de Acreditación (International Accreditation Forum) (<http://www.iaf.nu>).

Impulsores de la implementación

Los sistemas de gestión medioambiental ofrecen las siguientes ventajas:

- mejor comprensión de los aspectos medioambientales de la empresa;
- mejor base para la toma de decisiones;
- mayor motivación del personal;
- oportunidades adicionales para la reducción de costes operativos y mejora de la calidad del producto;
- mejor comportamiento medioambiental;
- mejor imagen de la empresa;
- reducción de gastos por responsabilidad, seguros y no conformidad;
- mayor atractivo de cara a empleados, clientes e inversores;
- mayor confianza de los reguladores que puede redundar en una menor supervisión reguladora;
- mejores relaciones con los grupos ecologistas;

Ejemplos de plantas

Las características descritas anteriormente en los puntos (a) a (e) son elementos característicos de EN ISO 14001:1996 y del sistema comunitario de gestión y auditoría medioambientales (EMAS); las características (f) y (g) son específicas del EMAS. Estos dos sistemas normalizados se aplican en una serie de instalaciones IPPC. Por ejemplo, en julio de 2002 estaban registradas en el EMAS 357 organizaciones pertenecientes a la industria química comunitaria (código 24 de NACE) y la mayoría funcionaba con instalaciones IPPC.

En el Reino Unido, la Agencia del Medio Ambiente de Inglaterra y Gales realizó una encuesta en 2001 entre diversas instalaciones reguladas por IPC (antecesora de la IPPC). Se demostró que el 32% de las empresas encuestadas cumplían la certificación ISO 14001 (el equivalente al 21% de todas las instalaciones IPC), y que el 7% estaban registradas en el EMAS. Todas las fábricas de cemento del Reino Unido (unas 20) tienen la certificación ISO 14001 y la gran mayoría están registradas en el EMAS. En Irlanda, donde se requiere un sistema de gestión medioambiental (no necesariamente normalizado) para obtener licencias IPC, se estima que 100 de cada 500 instalaciones con licencia han establecido un sistema de gestión medioambiental que cumple la normativa ISO 14001; las otras 400 han optado por un sistema de gestión medioambiental no normalizado.

Documentación de referencia

(Regulación (CE) N° 761/2001 del Parlamento y el Consejo Europeos que permite la participación voluntaria de las organizaciones en un reglamento comunitario de ecogestión y ecoauditoría (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm) (EN ISO 14001: 1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

8.10 Mejores técnicas disponibles para la gestión medioambiental

Son diversas las técnicas de gestión medioambiental que quedan determinadas como MTD. El ámbito de aplicación (p. ej. el nivel de detalle) y la naturaleza de los sistemas de gestión medioambiental (p. ej. normalizados o no normalizados) estarán relacionados, por norma general, con la naturaleza, la escala y la complejidad de la instalación y con la serie de impactos medioambientales que pueda tener.

La MTD consiste en aplicar y ajustarse a un sistema de gestión medioambiental que incluye, según sea adecuado a cada circunstancia concreta, las siguientes características:

- definición de una política medioambiental para la instalación por parte de los altos directivos (la responsabilidad de los altos directivos se considera condición indispensable para la aplicación satisfactoria de otras características del sistema de gestión medioambiental);
- planificación y determinación de los procedimientos necesarios;
- aplicación de los procedimientos, prestando atención especial a:
 - la estructura y la responsabilidad;
 - la formación, la concienciación y la competencia;
 - la comunicación;
 - la implicación de los empleados;
 - la documentación;
 - un proceso de control eficiente;
 - los programas de mantenimiento;
 - la preparación y la respuesta ante emergencias;
 - el cumplimiento conforme a la legislación medioambiental;
- control del rendimiento y adopción de medidas correctivas, prestando especial atención a:
 - la supervisión y las mediciones (véase también el documento de referencia sobre los principios generales de supervisión);
 - acción correctiva y preventiva;
 - mantenimiento de registros;
 - auditoría interna independiente (cuando sea posible) para determinar si el sistema de gestión medioambiental se ajusta a los planes y si se ha implementado y se mantiene debidamente;
- supervisión por parte de la alta dirección.

Hay tres características adicionales, complementarias de las anteriores, consideradas como medidas de apoyo. Sin embargo, por norma general su ausencia no se contradice con las MTD. Las tres etapas adicionales son:

- revisión y validación del sistema de gestión y la auditoría por parte de un organismo certificador acreditado o de un verificador externo de sistemas de gestión medioambiental.
- preparación y publicación (y, posiblemente, validación externa) de una declaración medioambiental regular que describa todos los aspectos medioambientales importantes de la instalación, que permita compararla cada año con los objetivos medioambientales, así como con los puntos de referencia del sector, según se considere adecuado;
- aplicación y cumplimiento de un sistema voluntario internacionalmente aceptado, como son el EMAS y la EN ISO 14001:1996. Esta etapa voluntaria

ria podría dotar de mayor credibilidad al sistema de gestión medioambiental. Sobre todo el EMAS, que abarca todas las características anteriormente citadas, aporta mayor credibilidad. No obstante, los sistemas no normalizados pueden ser, en principio, igualmente efectivos, siempre y cuando el diseño y la implementación sean los adecuados.

También es importante tener en cuenta, especialmente en el sector de los productos LVIC-S, las características potenciales de los sistemas de gestión medioambiental, que se citan a continuación:

- el impacto medioambiental por el posible desmantelamiento de la unidad en la etapa de diseño de una planta nueva;
- el desarrollo de tecnologías más limpias;
- en la medida de lo posible, la aplicación periódica de puntos de referencia sectoriales, incluyendo la eficiencia energética y las actividades de conservación de energía, la elección de materiales de entrada, las emisiones a la atmósfera, los vertidos en el agua, el consumo de agua y la generación de residuos.

Para más información sobre buenas prácticas medioambientales en la industria de los productos LVIC-S, que en cierta medida están relacionadas con esta MTD, véase el Anexo 3 (Sección 11.3).

9. Técnicas emergentes en la industria de los LVIC-S

9.1 Introducción

La industria de los productos LVIC-S se caracteriza, en la mayoría de los casos, por procesos relativamente maduros e instalaciones antiguas que tienen muy pocas posibilidades de cambiar las tecnologías ya conocidas. No obstante, aún existe un cierto grado de libertad para modificar cada una de las operaciones aplicadas y utilizadas para la protección del medio ambiente. Esto queda demostrado, en cierto modo, por el hecho de que en los materiales asociados al proceso presentados para la elaboración del presente documento por parte del grupo de trabajo técnico (GTT), apenas hay información sobre las Técnicas Emergentes en la industria de los productos LVIC-S.

En los enlaces a la página web de la base de datos del proyecto CORDIS <http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm> encontrará más información sobre las distintas actividades de investigación en Europa que pueden resultar relevantes, en mayor o menor medida, para este documento. Esta base de datos muestra las actividades de investigación en Europa y la búsqueda se puede realizar por programas (p. ej. programa de “Crecimiento”, “Energía y Medio Ambiente”, etc.)

Es imposible citar en este documento todos los programas de investigación de la Unión Europea así como los enlaces a las páginas web sobre el desarrollo potencial de la industria de los productos LVIC-S. Por tanto, el anterior enlace puede resultar muy útil para los usuarios del BREF dado que proporciona un acceso adicional a la información sobre las actividades de investigación llevadas a cabo dentro del V Programa Marco de investigación de la Unión Europea, sobre el progreso técnico realizado y sobre las nuevas técnicas emergentes en el sector industrial de los productos LVIC-S en la Europa de los 25.

9.2 Carbonato de sodio

No se han constatado técnicas emergentes en la producción del carbonato de sodio basada en el proceso Solvay. Sin embargo, teniendo en cuenta las mejoras introducidas en la producción mundial de carbonato de sodio [76, Unión de la Industria orgánica, 1977], [91, Takuji Miyata, 1983], aquí se describen dos técnicas potencialmente emergentes para la Europa de los 25.

Aparte de la caliza, la salmuera de cloruro de sodio es la principal materia prima en la producción de carbonato de sodio. Sin embargo, la utilización de la sal cru-

da, debido al equilibrio químico de las reacciones, es relativamente baja (tasa de utilización de Na ~ 70%) y el contenido de agua de la salmuera se elimina, en su mayor parte, en forma de aguas residuales desde la unidad de destilación. De la unidad de destilación se descarga al medio ambiente en torno a 10 m³ de aguas residuales por tonelada de carbonato sódico que contiene diversas sales y sólidos en suspensión [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

En la industria europea de carbonato de sodio ya se han probado e implantado con éxito a escala industrial diversas mejoras en el proceso Solvay centradas en aumentar la eficiencia del proceso y la operabilidad de la planta [53, EIPPCB, 2004].

A continuación se abordan dos mejoras potenciales en el proceso Solvay de carbonato de sodio, en concreto:

- la utilización del excedente de CO₂ del proceso Solvay para la producción de carbonato de sodio;
- las innovaciones en la sección de carbonación en la planta de carbonato de sodio.

9.2.1 Integración de una planta de carbonato de sodio con una planta de amoniaco

En estos complejos de fertilizantes de nitrógeno, donde la planta de amoniaco no está integrada con la planta de urea en la fase posterior (esta última consume el CO₂ que, en otro caso, se emitiría a la atmósfera), se emiten a la atmósfera cerca de 1,25 toneladas de CO₂ con una pureza del 99 % por tonelada de amoniaco producida. Por tanto, la utilización del excedente de CO₂ del proceso de amoniaco para la producción de carbonato de sodio sería una alternativa potencialmente disponible, aunque únicamente en aquellas ubicaciones europeas en las que se produce amoniaco (sin urea en la fase posterior) y carbonato de sodio en las proximidades. Además, podría emplearse allí donde estuviese disponible una fuente adicional de cal económica con la que compensar el equilibrio de la cal necesaria para la destilación en una instalación de carbonato de sodio.

Esta innovación podría tener un impacto muy limitado en la producción de carbonato de sodio en la zona de la Europa de los 25, si es que se produce dicho impacto, mejorando el material y la eficiencia energética en la industria europea de carbonato de sodio y, al mismo tiempo, rebajando las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

Ejemplo de plantas: la planta de carbonato de sodio en Haldia, India [76, Unión de la Industria orgánica, 1977]. Véase también la Sección 9.2.2 más abajo.

9.2.2 Innovaciones en la sección de carbonación de la planta de carbonato de sodio

La sección de carbonación en la que el gas de CO₂ se absorbe en la salmuera amoniacal obteniendo bicarbonato de sodio, es una de las secciones clave que influye directamente en el rendimiento global del proceso de carbonato de sodio. Esta operación se efectúa en columnas de carbonación (torres). La precipitación de bicarbonato de sodio también genera incrustaciones en las superficies de enfriamiento dentro de la columna en la parte del licor con lo que se reduce la transferencia de calor de forma sustancial. En consecuencia, se necesita un grupo de varias torres de carbonación para utilizar en rotación a fin de permitir la desincrustación – consultese también la Sección 2.4.1.

Cabe señalar que la desincrustación de las superficies de enfriamiento por la salmuera amoniacal forma parte integral del proceso que actúa como fase de precarbonación antes de que el licor del proceso se introduzca en las columnas de precipitación.

En 1983 Asahi Glass informó de que en sus instalaciones de carbonato de sodio en Kitakyushu y Chiba, Japón, se empleaba un nuevo tipo de saturador de CO₂ con una capacidad de producción de 250 toneladas de carbonato de sodio al día en cada torre de carbonación [91, Takuji Miyata, 1983].

En comparación con la torre convencional de carbonación Solvay, en las instalaciones japonesas de carbonato de sodio se han efectuado las siguientes mejoras en el denominado “proceso de producción única Nuevo Asahi” en el que el carbonato de sodio es el único producto:

- La torre puede funcionar de forma continua durante más de 8 meses;
- Se ha estabilizado el rendimiento de los enfriadores y se controla el funcionamiento de la torre mediante un sistema automático;
- Se estima que el valor U (coeficiente general de transferencia de calor) de los enfriadores es cinco veces mayor que el hallado en la torre Solvay. Se ha observado que con otras mejoras la zona de transferencia de calor de los enfriadores ha disminuido a aproximadamente una décima parte;
- Se ha simplificado la estructura de la torre y se utiliza el acero al carbono con revestimiento de resina – véanse también las mejoras introducidas en la planta de carbonato de sodio en Torrelavega [53, EIPPCB, 2004];
- Se han conseguido ampliaciones importantes de la torre y se reduce de forma sustancial el coste del equipo. También se ha informado sobre la posibilidad de aumentar la capacidad a 500 toneladas de carbonato de sodio al día en cada torre de carbonación.

La implantación de esta técnica puede tener las siguientes implicaciones:

- Con el incremento en la productividad de la sección de carbonación (mejor transferencia de masa y calor en las zonas de absorción de CO₂ y precipitación de NaHCO₃ sin tratar, mayor tasa de absorción de CO₂ y un perfil de temperatura óptimo en la columna de carbonación), también aumentaría el rendimiento de toda la planta de carbonato de sodio y se reduciría el impacto de la producción del carbonato de sodio en el medio ambiente;
- Las características de los cristales de bicarbonato de sodio precipitado sin tratar serían más previsibles, con un tamaño y forma de los cristales más uniformes. Todo esto permite aplicar la técnica de ahorro de energía, es decir, la técnica de centrifugación del bicarbonato de sodio sin tratar – véase la Sección 2.4.5;
- Se simplificaría la configuración del equipo en una planta de carbonato de sodio y, al mismo tiempo, esta instalación se caracterizaría por una mayor flexibilidad operativa contribuyendo así a reducir el impacto de la producción del carbonato de sodio en el medio ambiente;
- Disminución de los costes de producción del carbonato de sodio.

A diferencia de las columnas de carbonación empleadas actualmente que requieren una rotación y limpieza frecuentes, no se prevén efectos colaterales, desventajas o problemas medioambientales asociados a esta técnica emergente. Sería aplicable a todos los productores europeos siempre y cuando haya espacio disponible para las nuevas columnas de carbonación conectadas a la configuración de las instalaciones de carbonato de sodio ya existentes. Se necesitaría reajustar el equilibrio global de CO₂ teniendo también en cuenta los requisitos con respecto a la cal.

Ejemplo de plantas:

Las plantas de carbonato de sodio en Chiba y Kitakyushu, Japón [91, Takuji Miyata, 1983], pero ambas fueron cerradas posteriormente [85, EIPPCB, 2004-2005].

Documentación de referencia:

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

9.3 Dióxido de titanio

En el estudio del análisis del ciclo de vida se ha señalado que es muy probable que en el futuro se logren beneficios medioambientales óptimos en las siguientes áreas: consumo de energía y de agua, funcionamiento constante de la planta y desarrollo de coproductos. Sin embargo, según la opinión actual generalizada en la industria europea de dióxido de titanio no existen nuevas técnicas preventivas

y de control de la contaminación importantes, ya que estas técnicas aún se encuentran en fase de desarrollo tanto en el procedimiento del cloruro como en el del sulfato [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Aparte de los procedimientos del cloruro y del sulfato descritos en el Capítulo 3, en la industria a gran escala no se emplean otros procesos para la producción de dióxido de titanio [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Hay una patente estadounidense que describe un proceso alternativo probado de forma experimental, que se abordará más abajo.

El principal avance llevado a cabo en los últimos 40 años en la madura industria del TiO₂ tuvo lugar en el equipo específico del proceso. El propósito del mismo fue mejorar el periodo de funcionamiento, el consumo de energía, la eficiencia del material y reducir la carga medioambiental. Debido a la naturaleza altamente competitiva de la industria de TiO₂, entre los productores apenas se comparten conocimientos técnicos. Además, debido a los elevados costes de capital y al riesgo de que pueda afectar a la calidad del producto, el tiempo de espera entre el proceso piloto y la ejecución de una planta industrial pueda ser considerablemente largo.

9.3.1 Procedimiento del cloruro

El proceso básico no ha cambiado significativamente en los últimos 20 años; el desarrollo se ha centrado en optimizar cada fase del proceso a fin de mejorar la fiabilidad del equipo así como en perfeccionar el consumo de energía y la capacidad de una planta concreta. La oxidación por presión ha eliminado la fase de absorción-desorción del cloro en el tetracloruro antes del reciclado. Esto ha tenido un impacto positivo al reducir el inventario de tetracloruro y provocar una reducción significativa en el consumo de energía (20 %).

9.3.2 Procedimiento del sulfato

El procedimiento del sulfato es básicamente una operación discontinua. Se han probado técnicas y equipos alternativos a lo largo de los años a fin de simplificar el proceso y poder eliminar así las tareas manuales, incrementar la capacidad de la planta y reducir tanto los requisitos energéticos como el impacto medioambiental.

9.3.2.1 DIGESTIÓN CONTINUA

El proceso de digestión continua funciona con ilmenita pero existe una penalización en la eficiencia del 3 al 4 % debido a un periodo de residencia considerable-

mente inferior y a una temperatura de reacción menor. No es aplicable a minerales con un contenido elevado de TiO₂ (escoria) que requieren temperaturas y períodos de residencia superiores para poder reaccionar.

9.3.2.2 CALCINACIÓN EN LECHO FLUIDIZADO

Esta técnica, desarrollada para la alúmina, permite que el proceso sea más eficiente desde el punto de vista energético y también que se pueda aumentar la capacidad de forma significativa. A finales de los años ochenta, Huntsman Tioxide realizó ensayos experimentales (5 kg/h) junto con otros fabricantes. Durante los ensayos no fue posible obtener la distribución correcta del tamaño del cristal, que es un requisito esencial en lo que respecta a la calidad.

9.3.2.3 ÓSMOSIS DE FILTRADOS DE ÁCIDO DÉBIL Y FUERTE DERIVADOS DE LA PRELIXIVIACIÓN Y LA POSLIXIVIACIÓN

Entre las dificultades del proceso de reconcentración del ácido sulfúrico se encuentran la separación de los sulfatos metálicos del ácido del 70% y la solubilidad parcial de ciertos metales como el magnesio y el cromo, que se pueden acumular en el circuito de reciclado. En los ochenta, se probó la técnica de ósmosis (Millenium Rhone Poulenc) con el fin de eliminar las sales de metal antes de reconcentrar el ácido. Se hallaron problemas con la incrustación de las membranas con las partículas finas de TiO₂ presentes en el ácido. Las sales de metal se encontraban quietas en una solución líquida que requería una nueva neutralización. La fuerza del ácido purificado era aún demasiado baja para el reciclado directo en el proceso de TiO₂. Este proceso no ofrecía ninguna ventaja frente a los procesos que se utilizan actualmente en la industria europea de TiO₂ por lo que no se ha desarrollado a escala industrial.

9.3.2.4 EXTRACCIÓN DE DISOLVENTE DE LOS SULFATOS METÁLICOS DE LOS FILTRADOS DE ÁCIDO FUERTE Y DÉBIL

Existen patentes y avances llevados a cabo para extraer sales de metal con disolventes orgánicos, regenerar tanto soluciones de sulfato férreo como sulfato ferroso y limpiar el ácido sulfúrico. Esto trae consigo, por lo general, grandes inventarios de disolventes, dado que el ácido es demasiado débil para reciclarse en el proceso de TiO₂ y se necesita una fase de reconcentración del ácido. No se ha desarrollado ninguna de estas técnicas a escala industrial.

9.3.2.5 EXTRACCIÓN DE DISOLVENTE DE TiOSO₄ Y TiCL₄ DE LA SOLUCIÓN ACUOSA

Se han elaborado numerosas patentes sobre este tema. El principio es eliminar las impurezas metálicas antes de la hidrólisis; el mineral reacciona con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. La primera parte del proceso (desde la digestión a la cristalización) es similar a la del procedimiento del sulfato. A continuación, hay dos o tres fases de extracción orgánica para eliminar Fe^{2/3+} y otros iones metálicos. El elemento extractor puede ser un compuesto de fósforo orgánico disuelto en hidrocarburos aromáticos. La extracción de otros metales se puede llevar a cabo con aminas. Para pasar de la hidrólisis a la calcinación, se puede utilizar la tecnología del procedimiento del sulfato. Los índices de extracción son mejores si se utilizan iones de cloruro. La concentración de licores utilizados en el proceso es similar a la empleada en el procedimiento del sulfato, sin embargo, el ácido regenerado aún requiere una nueva reconcentración.

Dado que la relación entre los índices orgánicos y los acuosos es de 4, existe poco margen para reducir el tamaño del equipo y, por tanto, los costes de capital en una nueva planta. Los coproductos (la caparrosa y las sales de metal) son idénticos en lo que respecta a la cantidad obtenida en el procedimiento del sulfato. El desarrollo completo de este proceso para adaptarlo a una instalación básica de TiO₂ (50 kt al año) aún necesitará algunos años de trabajo y representa un riesgo financiero importante.

9.3.2.6 PROCESO HIDROMETALÚRGICO – HIDRÓLISIS DE SOLUCIONES DE TiOSO₄ Y TiCL₄

Este proceso, que se trata en la documentación de referencia mediante una patente, se efectúa evaporando completamente la solución. A continuación se envía el producto seco a la etapa de calcinación. Lo esencial es producir un producto con una mejor distribución del tamaño de los cristales. Dado que las impurezas metálicas (Fe, Cr, V) deben eliminarse del licor de alimentación antes de la hidrólisis, es muy probable que no se pueda aplicar esta tecnología utilizando los licores del procedimiento del sulfato actual. De forma alternativa, se podría combinar con el proceso de extracción del disolvente descrito en la Sección 9.3.2.5 más arriba. También es posible utilizar tetracloruro puro del procedimiento del cloruro, pero esto obligaría a diluir el tetracloruro en agua y sustituir posteriormente la unidad de oxidación por la unidad de evaporación y un calcinador. No ofrece ventajas importantes desde el punto de vista económico o medioambiental que justifiquen la introducción de esta tecnología en el grupo de técnicas emergentes aplicables a los procedimientos del cloruro y del sulfato para la producción de TiO₂ básico. Sin embargo, esta tecnología podría emplearse para producir calidades de TiO₂ en aplicaciones específicas.

9.3.3 Instalaciones de acabado para el procedimiento del cloruro y del sulfato

La tecnología de acabado del TiO₂ es común para ambos procesos. El principal impacto medioambiental es el polvo procedente del molido en seco y de los sólidos en los filtrados de recubrimiento posteriores. Dependiendo de la calidad producida, el consumo de energía para el molido puede ser relativamente alto.

Una gran parte de esta energía se utiliza en la última etapa fase del proceso en el molino de chorro accionado con vapor a media presión. No se utiliza el calor latente, lo que causa una baja eficiencia de funcionamiento. No obstante, se han realizado ciertas mejoras al recuperar parte del calor a fin de precalentar los licores en el proceso [20, CEFIC-TDMA, 2004]. El equipo está disponible en el mercado empleando aire en vez de vapor para moler el pigmento de dióxido de titanio.

Micronización por aire: se han llevado a cabo ensayos con distintos proveedores utilizando aire caliente y frío. Debido principalmente a las velocidades inferiores de los gases, ninguno de los molinos logra el nivel de calidad necesaria para los pigmentos de TiO₂, aunque se utilice un coeficiente elevado de aire/pigmento.

9.3.4 Nuevos productos y coproductos

El desarrollo de productos y coproductos es un área muy importante a la hora de sostener la mejora medioambiental en el proceso de producción del TiO₂, especialmente cuando los nuevos productos y coproductos están diseñados para aportar beneficios medioambientales.

9.3.4.1 EL INTERMEDIO, OXIHIDRATO DE TITANIO

El intermedio, el oxihidrato de titanio, se puede utilizar en aplicaciones medioambientales tales como catalizadores para eliminar NO_x de los gases residuales de instalaciones de energía y como fotocatalizador para dividir los hidrocarburos policlorados orgánicos persistentes en compuestos menos contaminantes.

9.3.4.2 SULFATO FERROSO

El sulfato ferroso [59, CEFIC-TDMA, 2004] se utiliza con mayor frecuencia para eliminar el fósforo de plantas municipales de tratamiento de aguas residuales. Se han introducido en el mercado nuevos productos con base de hierro a fin de ampliar el uso de productos con base de sulfato ferroso en la purificación del

agua potable. En la industria del cemento existe una nueva área de aplicación del sulfato ferroso que está experimentando un rápido crecimiento. Se basa en la 26^a enmienda recientemente adoptada de la Directiva del Consejo 76/769/CEE relativa a las restricciones a la comercialización y uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos.

9.4 Negro de carbono

9.4.1 Visión general – técnicas emergentes/ avances futuros

Hoy en día la industria del negro de carbono depende de forma considerable de la disponibilidad de materias primas petroquímicas y carboquímicas con una elevada relación carbono e hidrógeno y un alto contenido aromático. Esta materia prima obtiene los máximos resultados e influye positivamente en las características del producto. Los tipos de materias primas comunes utilizados son residuos del CCF (craqueador catalítico fluido) de refinerías, aceite del craqueador de nafta de craqueadores de vapor y destilados de alquitrán de hulla de las plantas de procesado de alquitrán de hulla. Estas materias primas constituyen la fracción pesada de los procesos señalados arriba y se asocian a niveles acumulados de azufre y/o nitrógeno si se compara con materias primas petroquímicas o carboquímicas vírgenes. A la hora de procesar esta materia prima, la industria del negro de carbono emite inevitablemente grandes cantidades de SO_x y NO_x [47, InfoMil, 2002].

Desde el punto de vista macroeconómico, sería bueno eliminar las impurezas en las fases anteriores en la industria del negro de carbono. La opción más interesante es el hidrotratamiento de fracciones de aceite pesado en la refinería. La tendencia actual para los combustibles de automóviles con niveles bajos de azufre (programa de aceite para automóviles) ya permite un mayor hidrotratamiento en las refinerías europeas, incluyendo el hidrotratamiento de materias primas de FCC. Es posible que esta tendencia permita lograr un contenido inferior de azufre y nitrógeno en las materias primas comunes del negro de carbono petroquímico [47, InfoMil, 2002].

Desde el punto de vista de los productores del negro de carbono, una desventaja de los combustibles hidrotratados es la reducción del contenido aromático con una mayor gravedad del hidrotratamiento. Asimismo, el hidrotratamiento es un proceso costoso y que requiere mucha energía debido al consumo de hidrógeno puro. Esto se verá probablemente reflejado en los precios de las materias primas. Sin embargo, debido a las operaciones en la refinería de mayor escala y al desarrollo autónomo en combustibles con un bajo contenido en azufre, en el futuro la compra de materia prima hidrotratada podría quedar justificada desde el punto

de vista económico, si se compara con el tratamiento de los gases de cola de final de proceso en el emplazamiento.

La industria del negro de carbono opera en un mercado internacional para la mayor parte de las calidades de negro de carbono. Los productores europeos deben hacer frente a la competencia procedente de fuera de Europa, tanto en las calidades estándar como en calidades cada vez más especiales. Las empresas deben lidiar con la creciente competencia de los programas para reducir los costes, trasladar los negocios a países con menos costes, reducir las capacidades de negro de carbono en Europa y concentrarse aún más en el segmento de “alta calidad” (p. ej. pigmentos y otras “especialidades”).

La industria del negro de carbono también es sensible a las fluctuaciones en los precios del petróleo. Aunque la industria del negro de carbono cuenta, con frecuencia, con contratos a largo plazo con proveedores de materias primas, esto no impide que la industria del negro de carbono se vea afectada por las fluctuaciones en el mercado en cuestión ya que, en la mayoría de los casos, los precios de las materias primas se basan en las denominadas “cotizaciones de precios Platts” que están relacionados con los precios del crudo. La industria del negro de carbono afirma que los precios elevados del petróleo tienen un impacto negativo en su economía y la posibilidad de añadir el coste mayor del combustible en el precio del producto es limitada.

Una interesante especulación para el futuro afirma que la industria del negro de carbono quizás adopte el proceso de plasma como la principal tecnología de producción [47, InfoMil, 2002]. No obstante, el negro de carbono que se produce con esta técnica presenta una calidad que se aleja bastante de las especificaciones necesarias empleadas en la industria del negro de carbono. De acuerdo con la industria del negro de carbono, la posibilidad de que se emplee esta tecnología en la industria del negro de carbono es mínima [47, InfoMil, 2002]. La información adicional presentada por la industria del negro de carbono indica que este proceso no es una opción viable para la producción de negro de carbono [85, EIPPCB, 2004-2005].

Parte del mercado del negro de carbono virgen se “consumirá” probablemente en dos nuevos avances. El primero y el más probable es el desarrollo del “neumático ecológico”, donde una parte significativa del negro de carbono de los neumáticos para automóviles se sustituirá por sílice precipitada.

La segunda podría ser la sustitución del negro de carbono virgen por un negro de carbono “reciclado” procedente de los procesos de recuperación de los neumáticos de desecho. Con respecto a este segundo desarrollo, la industria del negro de carbono tiene serias dudas. Además, la calidad del producto es el principal cuello de botella. La recuperación de neumáticos de desecho genera una calidad que se

aleja bastante de las especificaciones necesarias en la industria del negro de carbono [47, InfoMil, 2002].

9.4.2 Nivel bajo de NOx en secadores

Recientemente una planta de negro de carbono en los Países Bajos ha instalado quemadores, con un bajo contenido en NOx, en dos hornos calentados con gases de cola en la sección de secado de granza. Por el momento, la única experiencia de un nivel bajo de NOx en la industria de negro de carbono ha sido con la caldera. Tal y como se mencionaba anteriormente en la Sección 4.4.1, la tecnología con un bajo contenido en NOx en la industria del negro de carbono necesita adaptarse a una composición habitual y al poder calorífico del gas de cola. La empresa acaba de comenzar a operar con la tecnología de bajo contenido en NOx en los quemadores de la sección de secadores. Por tanto, los resultados no están disponibles por el momento. Se debe prestar especial atención a la presencia de precursores de NOx en el gas de cola y a la variación en el flujo del gas de cola y del poder calorífico [47, InfoMil, 2002].

9.5 Silice amorfa sintética

No se han constatado técnicas emergentes.

9.6 Fosfatos inorgánicos

No se han constatado técnicas emergentes.

9.7 Productos de la industria LVIC-S representativos

No se han constatado técnicas emergentes, aparte del carburo de silicio (Sección 7.9).

9.7.1 Carburo de silicio

9.7.1.2 TÉCNICAS EMERGENTES

Saint-Gobain ha patentado un reactor de plasma utilizado en la producción de carburo de silicio. No obstante, el proceso no se ha desarrollado hasta una fase que pueda considerarse una alternativa viable desde el punto de vista técnico y económico en la producción de carburo de silicio [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

9.7.1.2 Nuevos desarrollos potenciales en funcionamiento

9.7.1.2.1 *Horno tradicional*

Con respecto a la configuración de un horno tradicional, se deberían examinar las posibilidades de aplicar el tratamiento de proceso/gas de combustión [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

9.7.1.2.2 *Horno freiland*

A fin de incrementar la eficiencia de eliminación de la desulfurización, se podría considerar la posibilidad de aplicar una segunda etapa de eliminación de SO₂ con respecto al funcionamiento del horno freiland. También se debería investigar más para descubrir posibles técnicas de reducción de NOx que se apliquen con relación al funcionamiento de la planta de recuperación de energía [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

10. Observaciones finales

10.1 Antecedentes

La labor para llevar a cabo este documento comenzó en el año 2000 con un trabajo preparatorio por parte de la industria y de los Estados miembros. Su publicación tuvo lugar en mayo de 2003. El documento de base (10 de junio de 2003) para la reunión inicial hacía referencia a la Sección 4.2 del anexo I de la Directiva IPPC, “Instalaciones químicas para la producción de productos químicos inorgánicos de base” y a las decisiones del Taller de París CITEPA de 1997 centrado en:

- Los criterios que se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar los productos químicos inorgánicos que se incluyen en el presente documento;
- Los límites entre los BREF de la industria química inorgánica sobre LVIC-S, CAK, LVIC-AAF y SIC;
- Una larga lista indicativa de sustancias químicas inorgánicas que bien corresponde a este documento o a otro BREF.

En cuanto al ámbito de aplicación del presente documento, las decisiones iniciales del grupo técnico de trabajo (GTT) se señalan más abajo:

- Incluir en este documento – en el nivel denominado “fundamental” – cinco productos: carbonato de sodio, dióxido de titanio, negro de carbono, sílice amorfa sintética y fosfatos inorgánicos;
- Incluir en este documento (initialmente 33) productos o grupos de productos en el nivel “representativo”, principalmente basado en los nuevos datos que se proyectaba recopilar en 2003, por parte del GTT, en forma de los denominados “mini-BREF” para cada producto de LVIC-S o grupos de productos en cuestión;
- Desarrollar este documento basándose en temas genéricos característicos de la industria de los productos LVIC-S (tales como la eficiencia energética de la instalación, los residuos y el grado de su utilización, desmantelamiento de la instalación y descontaminación del suelo).

El informe de la reunión inicial (IR), que está disponible en el área de trabajo de los miembros del GTT (grupo de trabajo técnico) desde julio de 2003, refleja las decisiones iniciales del GTT sobre la organización de trabajo y el ámbito de aplicación y la estructura de este documento (véase también la Sección Ámbito de aplicación, que ofrece una descripción de la estructura final de este documento sobre la industria de los productos LVIC-S).

10.2 Hitos

El GTT necesitó casi tres años en total para intercambiar la información con la que desarrollar y preparar el borrador final de este documento. La planificación se señala a continuación:

• Reunión inicial	Julio de 2003
• Primer borrador (D1)	Agosto de 2004
• Comentarios D1	Noviembre de 2004
• Dos reuniones de expertos	Febrero de 2005
• Segundo borrador (D2)	Junio de 2005
• Comentarios D2	Septiembre de 2005
• Segundo borrador actualizado (D2*)	Diciembre de 2005
• Reunión final	Febrero de 2006
• Borrador final	Junio de 2006.

El primer borrador de este documento

El GTT dirigió la estructura del primer borrador. Algunos productos LVIC-S “representativos” se ubicaron fuera de los capítulos “fundamentales” aunque había cierta relevancia entre estos grupos de productos.

El segundo borrador de este documento

El segundo borrador incluía las secciones MTD. A excepción de algunos cambios en el ámbito de aplicación del Capítulo 8 y los anexos, su contenido era, en principio, el mismo que el del borrador final del presente documento (véase la Sección Ámbito de aplicación). También se tratan 17 productos LVIC-S “representativos” tal y como se indica en la sección Ámbito de aplicación.

Visitas a emplazamientos y reuniones de expertos

Las visitas a emplazamientos de la industria del dióxido de titanio, la industria del negro de carbono y la industria del carbonato de sodio, así como las reuniones de expertos en carbonato de sodio y dióxido de titanio y la comisión del carburo de silicio, fueron muy importantes para desarrollar este documento. En concreto, varias “Técnicas que deben tenerse en cuenta en la definición de las MTD” y las propuestas de MTD que hacen referencia a las plantas visitadas y se basan en las notas preparadas en las reuniones de los expertos.

Intercambio de información durante la elaboración del primer y segundo borrador de este documento

Se utilizaron muchos informes de MS y de la industria como fuente de información para elaborar el borrador de este documento. También se recopiló información durante la visita a los emplazamientos antes de finalizar el segundo borrador. La mayoría de los miembros del GTT de la industria forman parte de la delegación del CEFIC.

Dado que sería difícil enumerar aquí todas las fuentes importantes de información sobre las que se basa este documento (véase la Sección Referencias del presente documento) únicamente se ofrece un resumen de la serie de informes y archivos utilizados en cada fase y las fuentes clave de información que contribuyeron a perfilar las MTD para los productos “fundamentales”.

Resumen de los informes y archivos utilizados:

Reunión inicial GTT	33 informes y archivos
Lagunas de información y estructura del BREF	2 informes
Informes de misión	3 informes
Información facilitada sobre los LVIC-S	43 informes y archivos
Primer borrador para consulta	50 informes y archivos
Segundo borrador para consulta	34 informes y archivos
<hr/>	
En total para el BREF D2 sobre LVIC-S	165 informes y archivos

Fuentes importantes de información que contribuyeron a perfilar las MTD:

- Capítulo 2 sobre el carbonato de sodio – informes del grupo CEFIC-ESAPA e información de la visita al emplazamiento en Torrelavega, España;
- Capítulo 3 sobre el dióxido de titanio – informes del grupo CEFIC-TDMA y UBA-Germany. Los informes de misión de las visitas a los dos emplazamiento en el Reino Unido para la producción de TiO₂ de acuerdo con los procedimientos del cloruro y del sulfato fueron también importantes para el desarrollo de este capítulo;
- Capítulo 4 sobre el negro de carbono – informes de InfoMil e información de las visitas a los dos emplazamiento en Botlek y Rozenburg, Países Bajos;
- Capítulo 5 sobre la sílice amorfa sintética – informes del grupo CEFIC-ASASP;
- Capítulo 6 sobre los fosfatos inorgánicos – informes de los grupos CEFIC-CEEP y CEFIC-IFP.

También cabe señalar aquí que la baja representación de los 10 nuevos Estados miembros en el GTT provocó un desequilibrio en los datos y en la información incluida en este documento en favor de la Europa de los 15 así como ciertas lagunas de información de los 10 nuevos Estados miembros de la Europa de los 25.

El segundo borrador actualizado de este documento

Tras el segundo borrador, se preparó una versión actualizada del documento basada en los comentarios del GTT y la evaluación del EIPPCB de todos los comentarios.

El segundo borrador actualizado se redactó con el propósito de promover este documento y presentar las decisiones del GTT sobre las propuestas de MTD en la reunión final del GTT. Dicho enfoque avanzado en el intercambio de información resultó ser muy útil a la hora de alcanzar un consenso sobre varias propuestas MTD, dentro de una agenda muy apretada en la reunión final.

10.3 La reunión final sobre la industria de los productos LVIC-S

La agenda para la reunión final siguió la estructura del BREF y reflejó todas las cuestiones clave que se debían tratar en la reunión. Los puntos de discusión más importantes que requerían el juicio de expertos, la directriz y las decisiones del GTT fueron:

- La estructura de este documento (siete temas de discusión, que incluyen el control de la pureza de las materias primas, la ubicación de las secciones MTD en el Capítulo 7 y las técnicas para reducir las emisiones a la atmósfera);
- Capítulo 2 sobre el carbonato de sodio (16 temas de discusión, incluyendo la eficiencia del material en el proceso Solvay, el consumo de materias primas, las emisiones de dióxido de carbono, la cantidad de sólidos en suspensión y metales pesados en aguas residuales, el vertido de aguas residuales y las emisiones de polvo);
- Capítulo 3 sobre el dióxido de titanio (15 temas de discusión para el procedimiento del cloruro y el del sulfato, incluyendo la selección de materias primas, el contenido de azufre en el coque, la neutralización del ácido, la reconcentración del ácido, el consumo de energía y las emisiones a la atmósfera y al agua);
- Capítulo 4 sobre el negro de carbono (seis temas de discusión, incluyendo el contenido de azufre en la materia prima, el contenido de negro de carbono en el gas de cola filtrado, el quemado por antorcha y las emisiones de polvo);
- Capítulo 5 sobre la sílice amorfa sintética (cuatro temas de discusión para la sílice pirogénica, incluyendo la eliminación de cloro y ácido clorhídrico y tres temas de discusión para la sílice precipitada y el gel de sílice, incluyendo el secado de sílice y las emisiones de polvo);
- Capítulo 6 sobre fosfatos inorgánicos (siete temas de discusión para fosfatos para detergentes, alimentos y piensos basados en varios procesos, incluyendo la reducción del flúor y las emisiones de polvo, el consumo de materias primas y energía);
- Capítulo 7 sobre 17 productos LVIC-S “representativos” (19 temas de discusión respectivamente para caparraza y productos relacionados, óxido de plomo, compuestos de magnesio, silicato de sodio, carburo de silicio, cloruro de

- calcio, carbonato de calcio precipitado, perborato de sodio, percarbonato de sodio, sulfito de sodio y productos relacionados y óxido de cinc);
- Capítulo 8 – temas genéricos relevantes para las emisiones de polvo (el tratamiento aplicado, basado en el tipo de flujo que se va a tratar. Los valores de referencia de las emisiones de polvo y los niveles medioambientales alcanzados (NMA) que se definen para un producto; procesos y plantas como funciones de las restricciones identificadas y los efectos cruzados);
 - Capítulo 8 con propuestas genéricas de MTD para la industria de los productos LVIC-S (una propuesta MTD para la gestión medioambiental y seis grupos de propuestas MTD para el uso de tecnología, diseño de la planta, mantenimiento, funcionamiento, protección medioambiental y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S).

10.4 Nivel de consenso alcanzado en la reunión final

En la reunión final, de las 212 propuestas de MTD relacionadas con los procesos, se acordaron 209 y se rechazaron tres relativas al carbonato de sodio. No se registraron puntos de vista divididos. Por tanto, se concluye que en la reunión se alcanzó un nivel elevado de consenso con respecto a las propuestas MTD.

En cuanto a las propuestas MTD rechazadas sobre el carbonato de sodio, la información siguiente ofrece una razón fundada del GTT:

- contenido de metales pesados en el coque – teniendo en cuenta, por un lado, las cantidades sustanciales de metales pesados (HM) que se introducen junto con las materias primas y que se vierten a las aguas residuales de la producción de carbonato de sodio y, por otro lado, las restricciones en la disponibilidad del coque en los mercados internacionales (disminución de la producción de coque en Europa e importaciones de coque de otras regiones), la MTD propuesta para el uso del coque con bajo contenido en metales pesados tendría un impacto insostenible sobre el incremento de los costes de producción de carbonato de sodio. Se decidió que este tema necesita analizarse con mayor detalle en el ámbito local y por sectores
- elevado rendimiento de la cal reactiva – dado que no hay datos suficientes con respecto a este parámetro, el GTT llegó a la conclusión de que se debía analizar este tema con mayor detalle dentro de la industria de carbonato de sodio;
- niveles de emisión de NO_x y SO₂ – aunque el GTT era consciente de que estas emisiones existen, constató que dichas emisiones no se medían de forma deliberada, ya que dependen de las materias primas utilizadas y de los parámetros del horno. No hay datos disponibles para corroborar los niveles de emisiones y tampoco hay medios para controlarlas (es decir, técnicas disponibles demostradas en el sector). También, sería muy difícil cuantificar las emisiones de SO₂ debido a las reacciones de autopurificación en los hornos de cal.

Propuestas genéricas para la industria de los productos LVIC-S

En la reunión inicial el GTT decidió que este documento debería desarrollarse basándose en niveles de productos LVIC-S “fundamentales y “representativos”, al mismo tiempo que se tendría que tener en mente las cuestiones medioambientales más importantes dentro de la industria de productos genéricos LVIC-S. A este respecto, y basándose en comentarios del GTT, las propuestas genéricas MTD para la industria de los productos LVIC-S se redactaron en la fase posterior a la consulta realizada para la elaboración de este documento (segundo borrador actualizado).

La propuesta genérica incluía una Sección sobre las “Mejores Técnicas Disponibles para la gestión medioambiental” (una propuesta MTD) y una Sección sobre las “Mejores Técnicas Disponibles para el uso de tecnología, diseño de la planta, mantenimiento, funcionamiento, protección medioambiental y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S” (23 propuestas MTD, en seis grupos).

GTT acordó que sólo se mantendría la Sección sobre las “Mejores Técnicas Disponibles para la gestión medioambiental” mientras que la otra sección se transferiría a los anexos como “Buenas Prácticas medioambientales (BPM) para el uso de tecnología, diseño de la planta, mantenimiento, funcionamiento, protección medioambiental y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S” (véase Anexo 3).

La ausencia de una sección MTD genérica en la industria de los productos LVIC-S es una importante laguna que deberá examinarse en el futuro.

10.5 Recomendaciones para trabajos futuros

Dada la estructura global, la integridad, las referencias cruzadas y el gran alcance de este documento, así como el hecho de que se tratan muchos procesos y vías, se teme que cualquier ampliación importante podría causar que el documento no resultase tan sencillo para el usuario. Por tanto, se recomienda considerar si los nueve productos químicos inorgánicos de este documento, incluidos en el documento “información adicional” (tal y como se enumera en la Sección Ámbito de aplicación), se podrían tratar en un nuevo BREF de la Industria Química Inorgánica o en el BREF sobre la Producción de Especialidades Químicas inorgánicas (SIC).

Se recomienda que se actualice el presente documento de acuerdo con la revisión planeada de todos los BREF de la industria química y, en concreto, se siga con la revisión de los otros BREF de la industria química inorgánica: CAK, LVIC-AAF y SIC.

Recomendaciones para una futura investigación y recopilación de información sobre los LVIC-S

Capítulo 1 – Información general sobre la industria de los productos LVIC-S

- examinar, dentro del ámbito de las plantas “fundamentales” y “representativas” en la industria de los productos LVIC-S, el grado de aplicación de las “buenas prácticas medioambientales” (BPM), incluidas en el Anexo 3 de este documento, en particular, el desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S, incluyendo la descontaminación del suelo y de las aguas subterráneas.

Capítulo 2 – Carbonato de sodio

- reducir el impacto de las aguas residuales (vertidas desde la producción de carbonato de sodio) en el medio ambiente, identificando una mezcla óptima de las medidas de los flujos anteriores (caliza, coque, salmuera) y técnicas de los flujos posteriores (deposición, eliminación subterránea) disponibles para reducir las emisiones de sólidos en suspensión y metales pesados al medio acuático;
- examinar y buscar técnicas y tecnologías para la extracción de metales pesados de las aguas residuales;
- optimizar los procesos y el funcionamiento de la planta para reducir el uso de caliza y coque y así minimizar la entrada de metales pesados en la planta y las emisiones excesivas de CO₂ a la atmósfera desde la producción de carbonato de sodio, hacia el extremo inferior del rango MTD de 200 – 400 kg CO₂/t carbonato de sodio, de acuerdo con los programas comunitarios para mitigar el cambio climático global.

Capítulo 3 – Dióxido de titanio

- identificar, tanto para el procedimiento del cloruro como del sulfato, una mezcla óptima de materias primas para minimizar el impacto de la industria de dióxido de titanio en el medio ambiente en su conjunto;
- identificar en detalle y disseminar la información dentro del sector sobre las principales medidas y técnicas disponibles para reducir las emisiones de metales pesados al agua tanto en el procedimiento del cloruro como del sulfato;
- evaluar la conversión del proceso de sulfato de TiO₂ en el procedimiento del cloruro teniendo en consideración la viabilidad técnica y económica, la disponibilidad de materias primas, el impacto medioambiental y el ahorro de energía.

Capítulo 4 – Negro de carbono

- buscar las posibilidades más prometedoras sobre las medidas óptimas para reducir las emisiones de NO_x y SO_x en el sector industrial de negro de carbo-

no, teniendo en cuenta tanto las técnicas y medidas primarias como las de final del proceso disponibles.

Capítulo 5 – Sílice amorfa sintética

- evaluar las ventajas y desventajas de aplicar una de las técnicas primarias disponibles de reducción de cloro relacionadas con el proceso, seguido por el lavado final del cloro con una disolución de sosa cáustica para minimizar las emisiones de Cl₂ a la atmósfera procedentes del gas residual del proceso. Posteriormente, disseminar los resultados y los descubrimientos de dicho análisis dentro del sector, con las recomendaciones de las opciones del proceso más eficientes y la información sobre costes y restricciones en su implantación dentro de la planta;
- analizar los factores clave del proceso que permiten un diseño y un funcionamiento optimizado de las técnicas de separación sólido-líquido, seguido de sistemas de secado y de recogida de polvo con el objetivo de lograr las propiedades del producto deseadas, ahorrar energía y reducir las emisiones de polvo.

Capítulo 6 – Fosfatos inorgánicos

- analizar y disseminar dentro del sector los descubrimientos en las principales alternativas del proceso, en las técnicas y sistemas de proceso disponibles para recoger de forma más eficiente el polvo tanto de flujos secos como húmedos que se encuentran en la industria de fosfatos inorgánicos, con el objetivo de minimizar las emisiones de partículas finas de polvo (así como flúor y nieblas ácidas) a la atmósfera.

Mediante sus programas de IDT, la Comunidad Europea lanza y apoya una serie de proyectos sobre tecnologías limpias y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían aportar una contribución útil para futuras revisiones del BREF. Por lo tanto, se ruega a los lectores que informen a la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) de todos los resultados de las investigaciones que competan al ámbito de este documento (véase también el prefacio del presente documento).

Referencias

- 6 CEFIC (2002). "IPPC BAT Reference Document, Best Available Techniques for Producing Large Volume Solid Inorganic Chemicals - Generic Part".
- 8 CEFIC (2004). "CEFIC Chemistry Sectors".
- 9 CEFIC (2004). "The European chemical industry in a worldwide perspective - Facts and Figures 2004".
- 11 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control".
- 12 European Environment Agency (2004). "The European Pollutant Emission Register EPER".
- 13 EIPPCB (2000). "Inorganic Chemical Sector", Version 1.
- 14 EIPPCB, S., Spain (2003). "Meeting Report of 23 September 2003 - Record of the Kick-off Meeting held in Sevilla on 7-8 July 2003, GTT on BAT for the manufature of LVIC-S".
- 20 CEFIC-TDMA (2004). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 21 The Council of the EU (1992). "Council Directive 92/112/EEC on procedures for harmonising the programmes for the reduction and eventual elimination of pollution caused by waste from the titanium dioxide industry".
- 22 Euratom (1996). "European Directive 96/29/EEC".
- 23 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major accident hazards involving dangerous substances".
- 24 Tioxide Group Ltd (1995). "Synopsis "Making Better Choices - How Tioxide uses Life Cycle Assessment"".
- 25 D.G. Heath (1996). ""A Life Cycle inventory comparison of process and feed stock options for the production of TiO₂" by D.G Heath and M.J. Richards".

- 26 EIPPCB (2003). "Mission Report - Visits of two sites in the UK for the production of TiO₂ according to chloride route - Greatham and sulphate route - Grimsby".
- 27 N.L. Glinka (1981). "Problems and Exercises in General Chemistry".
- 28 UNIDO (1982). "A Programme for the Industrial Development Decade for Africa".
- 31 R. N. Shreve (1945). "The Chemical Process Industries", Chemical Engineering Series.
- 33 CEFIC-ESAPA (2004). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No: 3.
- 39 S. Leszczynski et al (1978). "Soda i produkty towarzyszące".
- 40 CEFIC-ESAPA (2003). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No. 2.
- 41 Solvay S.A. (2003). "Process BREF for Soda Ash - Presentation".
- 42 UBA-Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Titanium Dioxide".
- 43 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Silicate".
- 44 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Perborate".
- 45 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Soda".
- 46 CEFIC-TDMA (2001). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 47 InfoMil (2002). "Dutch Notes on BAT for the Carbon Black industry", ISBN 90-76323-07-0.
- 48 W. Buchner et al (1989). "Industrial Inorganic Chemistry", 3-527-26629-1.

- 49 CEFIC-ASASP (2002). "BREF Working Group - Synthetic Amorphous Silica".
- 53 EIPPCB (2004). "Mission Report - Visit of Soda Ash production plant site in Torrelavega, Santander, Cantabria, Spain".
- 54 EIPPCB (2004). "Mission Report - Carbon Black - Visits of two sites in Botlek and Rozenburg, Rotterdam area, the Netherlands".
- 56 InfoMil (2004). "Dutch Fact sheet on Magnesium compounds".
- 57 CEFIC-PEROXYGENES (2004). "Process BREF - Sodium Percarbonate".
- 58 CEFIC ZEAD-ZEODET (2004). "Mini-BREF Synthetic Zeolites for LVIC-S".
- 59 CEFIC-TDMA (2004). "Mini-Process BREF for Copperas and Related Products".
- 60 UBA-Austria (2004). "Mini BREF Calcium Carbide".
- 61 Entec UK Limited (2004). "Mini-BREF for Sodium Sulphite and related products".
- 62 CEFIC-ZOPA (2004). "Mini-BREF Zinc Oxide Production".
- 63 CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group (2004). "Process BREF Sodium Perborate".
- 65 CEFIC-IPP (2004). "BRF LVIC-S Inorganic Feed Phosphates".
- 66 CEFIC-Sodium Chlorate (2004). "Mini-process BREF for Sodium Chlorate".
- 67 InfoMil - Dutch Authorities (2004). "Factsheet on Production of Silicon Carbide".
- 68 Norwegian Pollution Control Authority (2003). "BAT for Al fluoride production".
- 69 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 70 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Acids and Halogens", S2 4.03.

- 71 CITEPA (1997). "Best Available Techniques for the Chemical industry in Europe - Workshop on 14-16 May 1997 in Paris".
- 73 G.V. Ellis (1979). "Energy Conservation in a Large Chemical Company", Proceedings No. 183.
- 75 J. A. Lee (1985). "The Environment, Public Health and Human Ecology - a World Bank Publication", 0-8018-2911-9.
- 76 Unión de la Industria orgánica (1977). "Soda Industry in Poland - Guide-book".
- 78 World Bank (1991). "Environmental Assessment Sourcebook - Volume III", World Bank Technical Paper Number 154.
- 79 BIPROKwas (1985-1995). "Bid Letters for Inorganic Chemicals", 511.171-TR-XYZ.
- 82 UNIDO (1988). "Study on the Manufacture of Industrial Chemicals in the Member States of SADCC - Part II Inorganic Industry", DP/RAF/86/013.
- 84 A. Davister, G. M. (1981). "From Wet Crude Phosphoric Acid to High Purity Products", Proceedings No. 201.
- 85 EIPPCB, C., MS, (2004-2005). "Process BREFs, Mini-BREFs, Presentations, Papers, Notes and Documents, as well as Comments concerning the BREF on LVIC-S".
- 86 The Council of the EU (2004). "Council Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market".
- 87 Ullmann's (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".
- 88 UBA - Germany (2004). "Mini-BREF on the Production of Carbon Disulfide".
- 90 CEFIC-INCOPA (2004). "Mini-Process BREF Ferrous Chloride".
- 91 Takuji Miyata (1983). "Soda ash production in Japan and the new Asahi process", Chemistry and Industry, pp. 4.
- 92 EU DG Environment (2002). "Phosphates and Alternative Detergent Builders", WRc Ref: UC 4011.

- 93 CEFIC-CEEP (2004). "CEEP STPP BREF (BAT)".
- 94 CEFIC-SOLVAY S.A. (2004). "Process BREF for Precipitated Calcium Carbonate".
- 95 CEFIC-Brunner Mond (2004). "Process BREF for Calcium Chloride".
- 96 CEFIC-ELOA (2004). "BAT Notes for the Production of Lead Oxide".
- 97 The Council of the EU (2004). "Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and the Council of 31 March 2004 on detergents".
- 98 CEFIC (2003). "CEFIC Note No. 295 - Criteria for the selection between LVIC and SIC industries".
- 100 Environment Agency (2004). "Guidance for the Inorganic Chemicals sector IPPC S4.03", Draft 1.1.
- 101 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 102 UNIDO (1980). "Fertilizer Manual", Development and Transfer of Technology Series No. 13.
- 103 CEFIC (2004). "Horizon 2015 - Is the European chemical industry losing its global leadership?".
- 104 CEFIC (2004). "Horizon 2015: Perspectives for the European Chemical Industry".
- 105 Mineral Information Institute (2004). "Soda Ash or Trona".
- 106 Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG (2002). "Environmental Report (Umwelterklarung) 2002".
- 107 CEFIC-ESAPA (2005). "Heavy Metals in Raw Materials for Soda Ash Production, Report I".
- 108 CEFIC-ESAPA (2005). "BREF LVIC-S Soda Ash Heavy Metals Meeting, Report II".
- 109 SRI International (2002). "Chemical Economic Handbook".
- 110 Harriman Chemsult Limited (2004). "Bleaching Chemicals".

- 111 B.V. Tilak and C-P Chen (1999). "Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status", .
- 113 G. Buxbaum (1993). "Industrial Inorganic pigments".
- 114 CEFIC (2005). "CEFIC BREF Calcium Chloride".
- 115 CAA-Europe (2004). "Revised Section 7.19 on PCC".
- 116 M. Fawer (1996). "Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates".

Glosario de términos y abreviaturas

Abreviaturas utilizadas habitualmente en este documento

NMO	Nivel medioambiental obtenido
MTD	Mejores técnicas disponibles
LI	Límites de la instalación
BMCI	Oficina del Índice de Correlación de Minas
DOB	Demanda de oxígeno bioquímico: la cantidad de oxígeno disuelto que necesitan los microorganismos para descomponer la materia orgánica. La unidad de medida es mg O ₂ /l. En Europa, la DOB se mide normalmente después de 3 días de (DOB ₃), 5 días (DOB ₅) o 7 días (DOB ₇).
BREF	Documento de referencia de las MTD
CAS	Chemical Abstract Service
NC	Negro de carbono
CFC	Clorofluorocarbono
CHP	Cogeneración de calor y energía
DQO	Demanda química de oxígeno: la cantidad de dicromato de potasio, expresado como oxígeno, necesario para oxidar químicamente a aprox. 150 °C las sustancias incluidas en el agua residual.
CTD	Destilados de alquitrán de hulla
DBM	Magnesia calcinada a muerte
DC	Corriente directa
DCP	Fosfato dicálcico
DSP	Fosfato bisódico
ECF	Libre de cloro elemental (blanqueo)
EIA	Evaluación del impacto ambiental
ELV	Valores límite de emisiones: la masa expresada en términos de ciertos parámetros específicos, concentración y/o nivel de una emisión, que no se puede superar durante uno o varios períodos.
SGM	Sistema de gestión medioambiental
EOP	Final de proceso
EPER	Registro europeo de emisiones de contaminantes
ESP	Precipitador electrostático
EURO	Unidad de moneda europea
EWC	Catálogo europeo de residuos
FCCR	Residuo de craqueos catalíticos fluidos
FSA	Ácido fluosilícico
GCC	Carbonato de calcio natural
PIB	Producto Interior Bruto
BPM	Buenas prácticas medioambientales
GHG	Gases invernaderos

PRFV	Plástico reforzado con fibra de vidrio
HEPA	Recogedores de partículas de elevada eficiencia
HHV	Poder calorífico elevado
HM	Metales pesados
HP	Presión alta
IPPC	Prevención y control integrados de la contaminación
LCA	Evaluación de ciclo de vida
LHV	Poder calorífico bajo
LP	Presión baja
LPG	Gas licuado de petróleo
LRSR	Recuperación de azufre redox líquido
LVIC-S	Química inorgánica de gran volumen de producción - Sólidos y otros productos
MAP	Fosfato monoamónico
MCP	Monofosfato cálcico
MDCP	Monofosfato dicálcico
MGA	Ácido en grado mercantil
MSP	Fosfato monosódico
NA	Procedimiento de carbonato de sodio New Asahi
NeR	Normativa holandesa sobre emisiones
NPK	Compuesto de fertilizante con nitrógeno, fosfato y potasa
P	Presión
PAHs	Hidrocarburos poliaromáticos
PBS1	Perborato de sodio monohidratado
PBS4	Perborato de sodio tetrahidratado
PE	Polietileno
IP	Integrado en el proceso
CCP	Carbonato de calcio precipitado
ROI	Retorno de la inversión
I+D	Investigación y desarrollo
I+DT	Investigación y desarrollo técnico
SCR	Reducción catalítica selectiva
SHG	Grado alto especial
SNCR	Reducción catalítica no selectiva
SS	Sólidos en suspensión (contenido) (en agua)
STPP	Tripolifosfato sódico
T	Temperatura
COT	Carbón orgánico total
TAE	Tonelada de aceite equivalente
COV	Componentes orgánicos volátiles
WR	Coeficiente de peso
WWTP	Planta de tratamiento de aguas residuales

Abreviaturas utilizadas para las organizaciones y países señalados en este documento

ASASP	Asociación de fabricantes de sílice amorfa sintética
BSI	British Standard Institute
CCA-Europa	Asociación europea de fabricantes de carbonato de calcio
CEEP	Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates
CEES	Centre Européen d'Etudes des Silicates
CEFIC	Consejo europeo de la industria química
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique D'Etudes de la Contaminación Atmospherique
EA	Agencia medioambiental
EC	Comisión Europea
EIPPCB	Oficina europea de prevención y control integrados de la contaminación
EFMA	Asociación europea de fabricantes de fertilizantes
EFPA	Asociación europea de fabricantes de fosfatos alimenticios
ELOA	Asociación europea de óxido de plomo
ENTEC	Entec Reino Unido Limited
EPPAA	Asociación europea de fabricantes de ácido fosfórico puro
ESAPA	Asociación europea de fabricantes de carbonato de sodio
UE	Unión Europea
UE -15	Unión Europea (15 Estados miembros)
UE -25	Unión Europea (25 Estados miembros, incluyendo los 10 nuevos Estados miembros)
HT	Huntsman Tioxide
ICBA	Asociación internacional de negro de carbono
INCOPA	Asociación de fabricantes de coagulantes inorgánicos
IEF	Foro de intercambio de información (órgano informal de consulta en el marco de la Directiva IPPC)
InfoMil	El Centro holandés de información para la autorización medioambiental
IFP	Fosfatos alimenticios inorgánicos
IPTS	Instituto de prospectivas tecnológicas
ISO	Organización internacional de normalización
NGOs	Organizaciones no gubernamentales
SFT	Organismo noruego de control de la contaminación
SSPA	Asociación de fabricantes de sulfato de sodio
TDMA	Asociación de fabricantes de dióxido de titanio
GTT	Grupo de trabajo técnico
UNIDO	Organización del desarrollo industrial de las Naciones Unidas
US EPA	Agencia estadounidense de protección medioambiental
UBA	Umweltbundesamt (Agencia federal de medio ambiente - Alemania)

UBA-Austria	Umweltbundesamt (Agencia federal de medio ambiente - Austria)
US	Estados Unidos de América
VDI	Regulaciones técnicas establecidas por la Asociación de ingenieros alemanes
VROM	Ministerio holandés de Vivienda, Ordenación del territorio y Medio Ambiente
ZEAD	Adsorbentes de zeolitas
ZEODET	Asociación de fabricantes de zeolita de detergente
ZOPA	Asociación de fabricantes de óxido de cinc

Abreviaturas de las unidades de medida

bar	bar (1 bar = 100 kPa, 1,013 bar = 1 atm)
bar abs	bars absolutas – mide la presión total incluyendo la presión de la atmósfera
bbl	barriles de petróleo
°C	grado centígrado
g	gramo
GJ	gigajulio
h	hora
J	julio
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloamperio
kg	kilogramo (1 kg = 1000 g)
kPa	kilo Pascal
kt	miles de toneladas
kWh	kilovatio hora (1 kWh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
l	litro
m	metro
m ²	metro cuadrado
m ³	metro cúbico
mg	miligramo (1 mg = 10 ⁻³ gramo)
Nm ³	m ³ en condiciones normales (gas, 273 K, 101.3 kPa)
pH	escala para medida de la acidez y la alcalinidad
ppb	partes por mil millones
ppm	partes por millón
ppmv	partes por millón (por peso)
rpm	revoluciones por minuto
s	segundo
t	tonelada métrica (1000 kg o 10 ⁶ gramos)
% w/w	porcentaje por peso (también % en peso)
vol-%	porcentaje por volumen (también %v/v)
W	Vatio (1 W = 1 J/s)

Prefijos

n	nano 10^{-9}
μ	micro 10^{-6}
m	mili 10^{-3}
c	centi 10^{-2}
k	kilo 10^3
M	mega 10^6
G	giga 10^9

Fórmulas químicas usadas habitualmente en este documento
(véase también el A 1 – Clases básicas de compuestos inorgánicos)

Al	Aluminio
AlCl ₃	Cloruro de aluminio
AlF ₃	Fluoruro de aluminio
AlNaO ₂	Aluminato de sodio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
Al(OH) ₃	Hidróxido de aluminio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de aluminio
Al _x (OH) _y Cl _z	Polihidroxicloruro de aluminio
Al _x (OH) _y Cl _z (SO ₄) _q	Hidroxicloruro sulfato de aluminio
As	Arsénico
Ba	Bario
BaCl ₂	Cloruro de bario
B	Boro
C	Carbono
Ca	Calcio
Ca ²⁺	Ión calcio
CaC ₂	Carburo de calcio
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CaF ₂	Fluoruro de calcio (fluorita)
CaCO ₃	Carbonato de calcio (caliza)
CaCO ₃ MgCO ₃	Dolomita
CaO	Óxido de calcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
CaHPO ₄	Fosfato dicálcico
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato cálcico
CaSO ₃	Sulfito cálcico
CaSO ₄	Sulfato cálcico
Cd	Cadmio
CH ₄	Metano
C _x H _y	Hidrocarburos

C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₂	Acetileno
Cl ⁻	Cloruro
Cl ₂	Cloro
ClO ⁻	Hipoclorito
ClO ₃ ⁻	Clorato
CN ⁻	Cianuro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₃ ²⁻	Carbonato
COS	Sulfuro de carbonilo
Cr	Cromo
Cr ^{3+ / Cr⁶⁺}	Iones de cromo
CrO	Óxido de cromo
CS ₂	Disulfuro de carbono
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
CuSO ₄	Sulfato de cobre
F	Flúor
F ⁻	Fluoruro
Fe	Hierro
Fe ²⁺	Ión ferroso
Fe ³⁺	Ión férrico
FeCl ₂	Cloruro ferroso
FeCl ₃	Cloruro férrico
FeClSO ₄	Sulfato ferroso clorado
FeO	Óxido de hierro (II)
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III)
FeO·TiO ₂	Ilmenita
FeSO ₄	Sulfato ferroso
FeSO ₄ ·H ₂ O	Sulfato ferroso monohidratado
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado (caparrosa)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico
H ₂	Hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HClO	Ácido hipocloroso
HCN	Cianuro de hidrógeno
HCOOH	Ácido fórmico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
Hg	Mercurio
HF	Fluoruro de hidrógeno
H ₂ O	Agua

H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
HNO_2	Ácido nitroso
HNO_3	Ácido nítrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2S	Ácido sulfídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_2SiF_6	Ácido fluosilícico
K	Potasio
KCl	Cloruro de potasio
KClO_3	Clorato de potasio
K_2CO_3	Carbonato de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
Mg	Magnesio
Mg^{2+}	Ión de magnesio
MgCl_2	Cloruro de magnesio
MgCO_3	Carbonato de magnesio
MgO	Óxido de magnesio
Mg(OH)_2	Hidróxido de magnesio
MgSO_4	Sulfato de magnesio
Mn	Manganeso
Na	Sodio
Na^+	Ión sodio
$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Perborato de sodio monohidratado
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bórax
NaCl	Cloruro de sodio
NaClO	Hipoclorito de sodio
NaClO_3	Clorato de sodio
Na_2CO_3	Carbonato de sodio
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	Percarbonato de sodio
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de sodio
NaHCO_3	Bicarbonato de sodio
NaH_2PO_4	Fosfato monosódico
Na_2HPO_4	Fosfato disódico
NaNO_2	Nitrito sódico
NaNO_3	Nitrato sódico
Na ₂ O	Óxido sódico
NaOH	Hidróxido de sodio
NaHSO ₃	Hidrogenosulfito de sodio (bisulfito de sodio)
Na ₂ SO ₃	Sulfito de sodio
NaHSO ₄	Hidrogenosulfato de sodio (bisulfato de sodio)
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de sodio decahidrato (Sal de Glauber)
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato sódico
Na ₂ S ₂ O ₅	Metabisulfito sódico

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Tripolifosfato sódico
Na_2S	Sulfuro de sodio
$\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z$	Zeolita
N_2	Nitrógeno
NH_3	Amoníaco
NH_4^+	Ión amonio
NH_4OH	Hidróxido amónico
NH_4Cl	Cloruro amónico
NH_4HCO_3	Bicarbonato amónico
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonato amónico
NH_4HSO_4	Bisulfato amónico
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato amónico
Ni	Níquel
NO	Monóxido de nitrógeno
NO_2	Dióxido de nitrógeno
NO_3^-	Nitrato
NO_x	Óxidos de nitrógeno
O_2	Oxígeno
OCl^-	Hipoclorito
OH^-	Hidróxido
P	Fósforo
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
Pb	Plomo
PbO	Óxido de plomo (litargirio)
Pb_3O_4	Óxido de plomo (minio)
R-NH_2	Amina
S	Azufre
S^{2-}	Sulfuro
SO_2	Dióxido de azufre
SO_3	Trióxido de azufre
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato
SO_3^{2-}	Sulfito
SO_4^{2-}	Sulfato
SO_x	Óxidos de azufre
Si	Silicio
SiC	Carburo de silicio
SiO_2	Sílice
$n(\text{SiO}_2)\cdot\text{Na}_2\text{O}$	Silicato de sodio
Ti	Titanio
TiO_2	Dióxido de titanio
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	Hidróxido de titanio
TiOSO_4	Sulfato de titanilo
TiCl_4	Tetracloruro de titanio
V	Vanadio

VOCl	Oxidicloruro de vanadio
W	Volframio
Zn	Cinc
ZnCl ₂	Cloruro de cinc
ZnCO ₃	Carbonato de cinc
ZnO	Óxido de cinc
ZnS	Sulfuro de cinc
ZnSO ₄	Sulfato de cinc

11. Anexos

11.1 Anexo 1 – Clases básicas de compuestos inorgánicos

Los compuestos inorgánicos pueden clasificarse con respecto a su composición o a sus propiedades (las características funcionales) [27, N.L. Glinka, 1981]. Si se tiene en cuenta su composición, se subdividen en compuestos binarios y compuestos que contienen tres o más elementos. Los compuestos binarios incluyen compuestos con oxígeno (óxidos), halógenos (cloruros), azufre (sulfuros) y carbono (carburos). Los compuestos inorgánicos se subdividen en diferentes clases dependiendo de las funciones características que ejercen en las reacciones químicas. Por ejemplo, los óxidos se pueden agrupar en los que no forman sales y en los que forman sales. Estos últimos, a su vez, se dividen en óxidos básicos, ácidos, y anfóteros. El término “básico” se aplica a los óxidos que forman sales cuando reaccionan con ácidos u óxidos ácidos. Las bases corresponden al óxido básico; por ejemplo, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corresponde al óxido de calcio CaO . El término “acídico” (ácido) se aplica a los óxidos que forman sales cuando reaccionan con bases u óxidos básicos. Los óxidos acídicos forman ácidos agregando agua directa o indirectamente. Por ejemplo, el dióxido de silicio (SiO_2) forma ácido silícico (H_2SiO_3). Entre los ácidos se incluyen substancias capaces de disociarse en una disolución con la formación de iones de hidrógeno. Los ácidos pueden ser donadores de protones, es decir, pueden ceder un ión hidrógeno. Las sales pueden considerarse como los productos de la sustitución total o parcial de los átomos de hidrógeno en una molécula de ácido por átomos de metal o como los productos de la sustitución total o parcial de los grupos hidroxilo en una molécula de hidróxido básico por residuos de ácido. Se obtienen sales neutras (normales) de la sustitución completa de los átomos de hidrógeno en una molécula ácida y sales ácidas de la sustitución incompleta. A continuación se presentan los nombres de los ácidos más importantes y de sus sales aplicables en el presente documento [27, N.L. Glinka, 1981]:

Ácido	Nombre del ácido	Nombre de la sal
HALO_2	Metaalumínico	Metaaluminato
HBO_2	Metabórico	Metaborato
H_3BO_3	Ortobórico	Ortoborato
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Tetrabórico	Tetraborato
H_2CO_3	Carbónico	Carbonato
HCl	Cloruro de hidrógeno (clorhídrico)	Cloruro
HClO	Hipocloroso	Hipoclorito
HClO_2	Cloroso	Clorito
HClO_3	Clórico	Clorato
HClO_4	Perclórico	Perclorato
HCN	Cianuro de hidrógeno (cianhídrico)	Cianuro

HCrO_2	Metacromoso	Metacromito
H_2CrO_4	Crómico	Cromato
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicrómico	Dicromato
HF	Fluoruro de hidrógeno (fluorhídrico)	Fluoruro
HNO_2	Nitroso	Nitrito
HNO_3	Nítrico	Nitrato
HPO_3	Metafosfórico	Metafosfato
H_3PO_4	Ortofosfórico	Ortofosfato
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Difosfórico (pirofosfórico)	Difosfato (pirofosfato)
H_3PO_3	Fosforoso	Fosfito
H_3PO_2	Hipofosforoso	Hipofosfito
H_2S	Sulfuro de hidrógeno	Sulfuro
H_2SO_3	Sulfuroso	Sulfito
H_2SO_4	Sulfúrico	Sulfato
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfúrico	Tiosulfato
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Disulfúrico (pirosulfúrico)	Disulfato (pirosulfato)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfúrico	Persulfato
H_2SiO_3	Silícico	Silicato

11.2 Anexo 2 – Operaciones unitarias seleccionadas en la industria de los productos LVIC-S

La producción de LVIC-S emplea una serie de operaciones unitarias que se caracterizan por técnicas comunes y se basan en los mismos principios científicos. Estas operaciones se describen en la Sección 1.4.1 del presente documento. Al objeto de describirlas con más detalle, se han seleccionado cuatro operaciones unitarias (reducción del tamaño, sedimentación, filtración y secado), que se aplican de forma común y que son características en la industria de los productos LVIC-S [13, EIPPCB, 2000].

11.2.1 Reducción del tamaño

La mayoría de las reacciones, ya sean químicas o físicas, tienen lugar en las superficies, y las velocidades de reacción se suelen expresar, casi siempre, en relación con las áreas superficiales. Por lo tanto, cuando se procesan sólidos, la primera fase consiste normalmente en desintegrar, triturar o moler estos sólidos hasta convertirlos en polvo. De este modo se incrementa bastante el área de la superficie por volumen unitario. Esto permite acelerar la velocidad a la que tendrá lugar la reacción deseada, tanto se si trata de una reacción química como la oxidación o de una acción física como la disolución. Para convertir un sólido en

polvo utilizando medios mecánicos, se necesita gran cantidad de energía y esta energía es proporcional a la cantidad de superficie nueva que se produce.

La trituración se suele usar para indicar la reducción significativa del material que pasa de piezas muy grandes (como las que se generan de la extracción a gran escala o de la explotación de canteras) hasta material bastante grueso, quizás de 5 a 10 cm de tamaño (como la caliza en trozos empleada en el proceso de carbonato de sodio). El molido normalmente implica tomar un material ya triturado para generar polvo que puede variar desde partículas pequeñas de unas pocas micras hasta partículas grandes de 50 mm. Las máquinas de trituración suelen ser piezas muy grandes de equipo pesado de ingeniería, mientras que las utilizadas para el molido fino a menudo son piezas para equipos técnicos de precisión. Los polvos secos se caracterizan por su tamaño de partícula o, más exactamente, por su distribución granulométrica, dado que el polvo no está compuesto de partículas con un tamaño uniforme. La reducción del tamaño se suele emplear, por ejemplo, en la industria del carbonato de sodio (trituración de caliza), en la industria del dióxido de titanio (molido de ilmenita, micronización de pigmentos de dióxido de titanio) así como en la trituración de productos de tripoli-fosfato sódico y silicato de sodio.

11.2.2 Sedimentación

Muchos productos químicos inorgánicos se obtienen como precipitados y tienen que sedimentarse antes de que se proceda a efectuar un tratamiento posterior. La filtración de la masa completa de la reacción no resultaría rentable debido al gran volumen de líquido que tiene que pasar a través del filtro. Por tanto, la mezcla se concentra con relación a su contenido sólido. Esto se efectúa permitiendo que las partículas sólidas caigan por la gravedad al fondo de un tanque de retención. La operación se conoce con el nombre de sedimentación. El tamaño del tanque viene determinado por el tamaño y la concentración de las partículas sólidas en suspensión que, a su vez, determinan el periodo necesario para que se asienten a una profundidad determinada. Las partículas, que se sedimentan al fondo, forman un fango o lodo que contiene aproximadamente entre el 20 y el 50 % de sólidos. Este lodo se bombea de forma sencilla fuera desde la parte inferior del tanque y pasa al sistema de filtrado en forma de lodo concentrado. La sedimentación se emplea, por ejemplo, en la fabricación de cloruro de calcio, carbonato de calcio precipitado, bicarbonato de sodio y perborato de sodio.

11.2.3 Filtración

En la filtración el material húmedo, que contiene normalmente más del 50% de agua, se alimenta a una membrana en la que los agujeros o poros son lo suficiente-

temente pequeños para que el agua pase a través de los mismos pero que, a su vez, son demasiados pequeños para que pasen las partículas sólidas.

Los filtros pueden variar mucho en cuanto al modelo, y su gama abarca desde cintas de tela metálica de malla simple que se mueven en una banda continua sobre rodillos en la que, por un extremo se alimenta el lodo y por el otro extremo se elimina el material drenado mediante raspado de la parte superior de la cinta, hasta máquinas automatizadas altamente sofisticadas que funcionan a una presión bastante elevada y realizan una secuencia de operaciones complejas para simular la producción continua (p. ej. filtros sofisticados en la producción de TiO_2).

Una vez que comienza a formarse una capa de material en el núcleo, los líquidos que se eliminan tienen que pasar a través de dicha capa. Para ello, se debe aplicar una fuerza motriz que puede ser simplemente la gravedad aunque, por norma general, se ha de aplicar presión mediante una bomba. Normalmente esta presión se ejerce a través del lodo pero una clase importante de filtros emplea el vacío por la parte del licor claro (por ejemplo, el bicarbonato de sodio se filtra en el proceso de carbonato de sodio).

Los principales factores son la viscosidad del fluido, la profundidad de la torta de filtro y su porosidad. Lo ideal es mantener pequeña la profundidad o el grosor, mantener elevada la porosidad y baja la viscosidad. En la práctica existe la necesidad de decantarse entre una profundidad pequeña (lo que implica frecuentes interrupciones durante el funcionamiento para retirar la torta) y una profundidad mayor (lo que conlleva mayor resistencia y, por tanto, un periodo de filtración mayor). La porosidad suele ir, en gran parte, en función del tamaño de las partículas del sólido. Un sólido con muchas partículas pequeñas va a tener una porosidad mucho peor que un material granulado grueso. Las condiciones de precipitación se deben controlar con especial cuidado para intentar obtener el mejor tamaño de partícula para la filtración. Por ultimo, la viscosidad es un factor que se puede reducir beneficiándose del hecho de que las viscosidades de líquidos se reducen muchísimo a medida que la temperatura se incrementa.

La filtración se aplica en toda la industria de los productos LVIC-S, por ejemplo, en la fabricación de sulfato de aluminio, carbonato de sodio, sulfato de cinc, cloruro de cinc y gel de sílice.

11.2.4 Secado

Se trata de una importante operación, especialmente en la industria química inorgánica en la que muchos productos son sólidos y se tienen que secar antes de que se puedan almacenar, envasar o distribuir.

Generalmente por secado se entiende la separación del agua no deseada de un sólido. Muchos procesos LVIC-S implican la precipitación y la posterior filtración de un producto sólido dejándolo con un contenido de agua entre el 10 y el 30 %. La mayor parte de este contenido se debe eliminar. Esto se logra calentando el material húmedo en flujos de gas (normalmente aire) relativamente secos.

Se suele considerar al secado como un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se supone que la parte sólida está completamente mojada sobre la superficie y el secado consiste simplemente en la evaporación del agua al flujo de gas. A medida que el secado continúa, la superficie del sólido crea áreas secas dado que el agua contenida en los intersticios del sólido no se puede difundir a la superficie a la misma velocidad que se retira mediante el flujo de gas de secado caliente. Durante la primera etapa tiene lugar el secado a velocidad constante, lo que depende de la temperatura y de la velocidad del gas. Cuando se alcanza la segunda etapa, la velocidad de secado va descendiendo progresivamente. Finalmente, se llega a una etapa en la que ya no tiene lugar ningún secado posterior (se alcanza un “equilibrio en el contenido de humedad”).

En la industria de los productos LVIC-S se aplican numerosos tipos de secadores industriales, tales como secadores por pulverización o separadores por sedimentación de rotación horizontal. Los secadores continuos suelen ser grandes tambores de rotación tubular colocados ligeramente en ángulo con respecto a la horizontal. El material húmedo penetra por la parte superior y los gases calientes por la parte inferior logrando así un flujo en contracorriente. La lenta rotación del tambor provoca que el material caiga en forma de lluvia a través de los gases calientes durante su paso por la máquina, lo que permite que una amplia superficie se exponga a la acción de secado.

El secado se aplica, por ejemplo, en la producción de fluoruro de aluminio, bicarbonato de sodio, tripolifosfato sódico, perborato de sodio y en otras industrias de los productos LVIC-Ss.

11.3 Anexo 3 – Buenas Prácticas Medioambientales (BPM) para el empleo de tecnología, diseño de planta, mantenimiento, funcionamiento, protección medioambiental y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S

Para velar por la transparencia y la claridad de la base sobre la que se sacan conclusiones acerca de las buenas prácticas medioambientales para el empleo de tecnología, diseño de planta, mantenimiento, funcionamiento y desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S, se sugiere al usuario del

presente documento que, aparte de los capítulos 2 al 7, también consulte el capítulo 1 y el capítulo 8.

También se puede encontrar información complementaria en los BREF sobre:

- Sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW);
- Emisiones generadas por el almacenamiento (ESB);
- Grandes instalaciones de combustión (LCP);
- Sistemas de refrigeración industrial (CV);
- Principios generales de supervisión (MON);
- Técnicas de eficiencia energética (ENE) – actualmente en preparación.

Por último, al usuario del presente documento se le remite al inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) que aporta información sobre las emisiones anuales de las mayores instalaciones industriales en los Estados miembros de la UE [12, Agencia europea del Medio Ambiente, 2004]. Cabe señalar, sin embargo, que el EPER actual será reemplazado por el PRTR europeo y a partir de 2009 empezarán a llegar al público los informes bajo este nuevo régimen. La elaboración de informes para el EPER y el PRTR europeo sólo es necesaria si los niveles de emisión son superiores a un umbral especificado.

El lector debe tomar nota de que algunas de las conclusiones de las Buenas Prácticas Medioambientales van seguidas de una argumentación detallada que puede considerarse como una nota que justifica la conclusión de las Buenas Prácticas Medioambientales en cuestión.

11.3.1 Buenas Prácticas Medioambientales para el empleo de tecnología en la industria de los productos LVIC-S

Habida cuenta de las muy diversificadas características de la industria de los productos LVIC-S y del gran número de procesos y de rutas de procesos, es imposible definir unas Buenas Prácticas Medioambientales genéricas y universales para el empleo de tecnología en el sector industrial de los productos LVIC-S.

A su vez, no se considera justificado sacar conclusiones detalladas sobre las Buenas Prácticas Medioambientales para el empleo de la tecnología a un nivel sectorial y, por lo tanto, a continuación se presentan tres conclusiones sobre Buenas Prácticas Medioambientales para el empleo de la tecnología en la industria de los productos LVIC-S.

Para el empleo de la tecnología en la industria de los productos LVIC-S, en condiciones técnicamente factibles y económicamente viables, y teniendo en consideración los costes y ventajas, una Buena Práctica Medioambiental debe:

1. Adoptar el proceso o la ruta de proceso que ofrezca mejor materia prima y eficiencia energética desde el punto de vista global – véanse las Secciones 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 y 8.9.

En aquellos casos en los que el empleo de procesos alternativos (o rutas de procesos), para la producción del mismo producto LVIC-S, resulte técnicamente posible y económicamente viable y en los que se puedan comparar otros criterios de selección básicos, los titulares de las instalaciones de LVIC-S nuevas o que han sufrido un cambio sustancial tienen más probabilidades de adoptar los procesos (o rutas de procesos) que ofrezcan mejor materia prima y eficiencia energética desde el punto de vista global ya que, normalmente, esto suele tener un menor impacto en el medio ambiente en su conjunto.

2. Contemplar las posibilidades para el desarrollo de tecnologías más limpias para utilizar en la industria de los productos LVIC-S – véanse las Secciones 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 y 8.9.

A la hora de seleccionar los criterios para el empleo de tecnología en la industria de los productos LVIC-S, los titulares de las instalaciones nuevas o que han sufrido un cambio sustancial han de valorar y buscar las opciones para desarrollar tecnologías más limpias, ecológicas y económicamente viables en consonancia con las consideraciones incluidas en el Anexo IV de la Directiva IPPC.

En aquellos casos en los que la utilización de materias primas alternativas para la fabricación del mismo producto LVIC-S sea una opción, los cambios resultantes en el proceso deberán ser posibles, técnicamente factibles y económicamente viables. En aquellos casos en los que se tengan en consideración otros criterios de selección básicos relativos a toda la cadena de etapas implicadas en la fase inicial del emplazamiento de la planta de LVIC-S, con un impacto en el medio ambiente en su conjunto (por ejemplo la evaluación del ciclo de vida), los titulares de las instalaciones de LVIC-S deberán examinar la selección de materias primas con propiedades que aumenten la eficiencia de los materiales en el proceso, alcancen la calidad del producto final y reduzcan las emisiones.

3. Llevar a cabo comparativas de los resultados medioambientales de los diferentes procesos empleados (o que van a ser utilizados) en las instalaciones de

LVIC-S, con referentes sectoriales, nacionales o regionales – véanse las Secciones 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 y 8.9.

A la hora de seleccionar los criterios para el empleo de tecnología en la industria de los productos LVIC-S, los titulares de las instalaciones nuevas o que han sufrido un cambio sustancial han de emprender los pasos necesarios para realizar las comparativas de los resultados medioambientales de los procesos que se emplean en la actualidad, o lo van a hacer en el futuro, en las nuevas instalaciones de LVIC-S con referentes sectoriales, regionales o nacionales, incluyendo la viabilidad económica, la eficiencia de material y energética en el proceso, la selección de los materiales de entrada, las emisiones a la atmósfera, los vertidos al agua y la generación de residuos sólidos.

11.3.2 Buenas Prácticas Medioambientales para el diseño de la planta en la industria de los productos LVIC-S

Las dos conclusiones sobre las Buenas Prácticas Medioambientales para el diseño de plantas en la industria de los productos LVIC-S mencionadas a continuación, se aplican principalmente a las instalaciones nuevas o que han sufrido un cambio sustancial y que funcionan mediante un proceso continuo. Sin embargo, también se aplican, en mayor o menor grado, a las instalaciones que funcionan mediante un proceso discontinuo siempre y cuando se tome en consideración un ciclo completo de muchas operaciones discontinuas, la limpieza de la planta y el mantenimiento.

Para el diseño de la planta en la industria de los productos LVIC-S, una Buena Práctica Medioambiental debe:

1. Exigir y asegurarse de que el contratista de la planta aporta información completa relativa al proceso y a la planta, para permitir la valoración y la reducción del impacto de la instalación en el medio ambiente en su conjunto – véanse Secciones 1.1.3, 1.3 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.4.1, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5.3, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4; 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3 y 8.8.3.1.

El titular de la planta de LVIC-S nueva o que ha sufrido un cambio sustancial debe exigir al titular de la licencia del proceso, a la empresa encargada del diseño técnico o al contratista de la planta, en la medida en que sea oportunuo, la siguiente información relativa al proceso y a la planta así como los datos y las cifras para permitir la valoración y la reducción del impacto que puede tener la instalación nueva o que ha sufrido un cambio sustancial en el medio ambiente en su conjunto:

- 1.1. el balance de la materia del proceso mostrando rendimientos de reacción, cifras de consumo garantizadas y estequiométricas, pérdidas asumidas de la planta y datos cuantitativos y cualitativos correspondientes a los vertidos de efluentes desde la planta a la atmósfera, al agua y al suelo para permitir a la empresa explotar la planta a un nivel elevado de eficiencia de los materiales y para reducir el impacto de la planta en el medio ambiente
- 1.2. los balances energéticos del proceso (teóricos y reales), incluyendo las diferentes formas y cantidades de entradas y salidas de energía, el calor de la reacción, la eficiencia de la transformación energética y las pérdidas de energía para permitir a la empresa explotar la planta a un nivel elevado de eficiencia energética de acuerdo con las cifras garantizadas de consumo de energía, ahorrar energía en el proceso y también reducir el impacto en el medio ambiente de los servicios que generan energía asociados a la planta
- 1.3. las cifras sobre la capacidad diaria de la planta diseñada, incluyendo el índice de flexibilidad operativa de la planta así como el factor onstream estimado para una planta, así como su capacidad nominal anual, para permitir el funcionamiento de la planta dentro de un intervalo de capacidad óptimo, mantener un nivel de eficiencia elevado del material y de la energía en el proceso, ahorrar recursos y reducir el impacto de la planta en el medio ambiente
- 1.4. los manuales operativos, incluyendo procedimientos de control de procesos para la puesta en marcha, parada y condiciones de operación anómalas, para permitir a la empresa minimizar picos de consumo y niveles de emisión durante estos períodos de operación, mantener la seguridad del proceso y reducir el impacto de la planta en el medio ambiente.

Según lo expresado del punto 1.1 al punto 1.4 más arriba, la documentación debería existir pero en algunos casos no se hace pública por razones de confidencialidad.

2. Asegurar que las instalaciones están diseñadas y construidas de acuerdo con el diseño de la planta integrado que permita la elevada eficiencia del material y de la energía en los procesos, reducir las emisiones fugitivas y minimizar el impacto de las instalaciones de LVIC-S en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3, 8.8.3.1 y 8.9.

Los titulares de las instalaciones de LVIC-S nuevas o que han sufrido un cambio sustancial han de tomar las medidas necesarias para garantizar que las instalaciones están diseñadas y construidas de acuerdo con el diseño de la planta integrado, adaptado convenientemente al diseño de un complejo industrial de química inorgánica y asociado a las instalaciones en las etapas anteriores y posteriores del proceso y a la infraestructura del emplazamiento industrial de los productos LVIC-S para permitir la eficiencia del material y de los flujos energéticos entre las plantas, reducir las emisiones fugitivas y minimizar el impacto de las instalaciones de LVIC-S en el medio ambiente.

11.3.3 Buenas Prácticas Medioambientales para el mantenimiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S

Las tres conclusiones sobre las Buenas Prácticas Medioambientales para el mantenimiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S mencionadas a continuación, se aplican, en mayor o menor grado, a las instalaciones nuevas o que han sufrido un cambio sustancial y a las ya existentes:

Para el mantenimiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S, una Buena Práctica Medioambiental debe:

1. Exigir y asegurarse de que el contratista de la planta aporta información completa relativa a la planta y al mantenimiento de la misma, para permitir la valoración y la reducción del impacto de la instalación nueva o que ha sufrido un cambio sustancial en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.3.1 y 8.9.

El titular de la planta de LVIC-S nueva o que ha sufrido un cambio sustancial debe exigir al titular de la licencia del proceso, a la empresa encargada del diseño técnico o al contratista de la planta, en la medida en que sea opportuno, la siguiente información relativa al proceso y a la planta para permitir la valoración y la reducción del impacto de la instalación nueva o que ha sufrido un cambio sustancial en el medio ambiente en su conjunto:

- 1.1. información sobre paradas asumidas de la planta dentro del ciclo de mantenimiento general de la planta (normalmente transcurren algunos años entre las principales paradas de mantenimiento planificadas), que incluye el número y la frecuencia de paradas de la planta para limpieza del equipo, el cambio del equipo y el mantenimiento de la planta, para permitir la valoración y el control del impacto que la planta pueda tener en el medio ambiente en conjunto dentro del ciclo de funcionamiento planificado.

- 1.2 un programa de mantenimiento preventivo, que incluye ensayos y controles de diagnóstico del equipo antes de la puesta en marcha de la planta, como ayuda necesaria para disminuir el número de puestas en marcha y paradas de la planta y para evitar un excesivo número de condiciones operativas anómalas en la planta que constituyen los pre-requisitos clave para la reducción del impacto de la planta en el medio ambiente.
2. Asegurar que una planta se diseña y se construye con el objetivo de tener fácil acceso para la limpieza y el mantenimiento, con el fin de reducir los tiempos de parada no previstos y evitar las emisiones incontroladas – véanse las Secciones 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 2.4.1, 3.2.4.2, 8.1, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.3.1 y 8.9.

Los titulares de las instalaciones de los productos LVIC-S han de tomar las medidas necesarias para asegurar que las instalaciones están diseñadas y construidas con el objetivo de tener fácil acceso para la limpieza, el mantenimiento y la posibilidad de intercambiar las piezas críticas del equipo de proceso para equipos de reserva, y para controlar las fugas de los medios del proceso en el complejo de la industria de los productos LVIC-S, las plantas, las secciones de la planta, el sistema de tuberías y la instrumentación al objeto de minimizar el tiempo de parada de la planta no planificado y para evitar emisiones incontroladas.

3. Preparar y cumplir un programa de mantenimiento preventivo para las instalaciones de los productos LVIC-S ya existentes al objeto de reducir el impacto de la planta en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.2.1, 8.8.3.1 y 8.9.

Los titulares de instalaciones de los productos LVIC-S ya existentes (normalmente instalaciones más antiguas explotadas dentro de un complejo de la industria química inorgánica) deben preparar y adherirse a un programa de mantenimiento preventivo, lo que incluye ensayos y controles de diagnóstico del equipo antes de la puesta en marcha de la planta. Esto sirve de ayuda a la hora de disminuir el número de puestas en marcha y paradas de la planta, evitar un excesivo número de condiciones operativas anómalas en la planta y reducir el impacto de la planta en el medio ambiente.

11.3.4 Buenas Prácticas Medioambientales para la operación de la marcha de la planta en la industria de los productos LVIC-S

Habida cuenta de la complejidad de la industria de los productos LVIC-S, el número de procesos aplicados, los grandes volúmenes de medios de proceso y los

efluentes implicados así como el impacto de esta industria en el medio ambiente que exige que se tomen tanto medidas de tratamiento del efluente primarias como de final de proceso (consúltense las Secciones 1.1.3 y 1.3 y los capítulos 2 al 7), se justificó la inclusión en este punto únicamente de las Buenas Prácticas Medioambientales más características del funcionamiento de la instalación en la industria de los productos LVIC-S.

Las siguientes cuatro conclusiones de Buenas Prácticas Medioambientales para el funcionamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S, se aplican, en mayor o menor grado, a las plantas de LVIC-S existentes, así como a las nuevas instalaciones o las instalaciones que han sufrido un cambio sustancial:

Para el funcionamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S, una Buena Práctica Medioambiental debe:

- 1 Comprobar la calidad de las materias primas utilizadas en la fabricación de los productos LVIC-S para reducir el impacto en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 y 8.9.

La calidad (tanto de composición química como de los parámetros físicos) de las materias primas utilizadas en la fabricación de productos LVIC-S tiene un impacto directo y/o indirecto en el medio ambiente. La calidad de las materias primas generalmente tiene una influencia en las emisiones derivadas de los procesos de LVIC-S en el emplazamiento. Un control de calidad de las materias primas debe realizarse de acuerdo con los procedimientos operativos utilizados en un proceso y en una planta determinada de LVIC-S. En este contexto tiene especial relevancia la cuestión de los subproductos y de los residuos generados en el proceso, que incluye residuos que no son tratables (directamente relacionados al tipo y calidad del suministro procesado) y residuos que se pueden tratar (residuos que pueden ser refinados, reprocesados y utilizados). Consultese también la Sección 1 (2) anterior sobre tecnologías de limpieza.

- 2 Controlar el consumo de materias primas y de energía empleados en el proceso de LVIC-S en funcionamiento, comparado con las cifras de consumo asumidas en el acuerdo de diseño del proceso – véanse las Secciones 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 y 8.9.

Las cifras operativas reales del consumo de materias primas y de energía utilizados en el proceso LVIC-S, en comparación con las cifras de consumo asumidas en el acuerdo de diseño de ingeniería básica, son indicadores muy importantes de la eficiencia del material y de la eficiencia energética en el proceso. Pueden servir como directriz del proceso para mejorar su funcionamiento y como ayuda importante para optimizar del proceso, a fin de reducir

el impacto de la planta en el medio ambiente. Además de las comparativas de los resultados del proceso con instalaciones similares operadas en el sector industrial de los productos LVIC-S, los ensayos de procesos realizados en una planta de LVIC-S (p. ej. dentro de los programas y procedimientos de Responsible Care y EMAS) constituyen también una posibilidad para la mejora.

- 3 Cuando sea técnicamente factible y económicamente viable, integrar una planta de LVIC-S con un sistema combinado de calor y energía (cogeneración), para permitir el funcionamiento de la planta a un nivel elevado de eficiencia energética y para reducir el impacto en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.3.7, 2.4.2, 8.1, 8.5.3, 8.8.1.6, 8.8.3 y 8.8.3.1.

Cuando sea técnicamente factible (p. ej. por espacio suficiente en el emplazamiento) y económicamente viable, los titulares de las instalaciones nuevas o las instalaciones que han sufrido un cambio sustancial, así como de las instalaciones de LVIC-S ya existentes, deben tomar las medidas necesarias para garantizar que las instalaciones estén integradas en sistemas combinados de calor y energía (cogeneración) en el emplazamiento, para permitir a la empresa explotar la planta a un nivel elevado de eficiencia energética, ahorrar energía en el proceso y reducir el impacto en el medio ambiente de los servicios que generan energía asociados con la planta.

- 4 Cuando sea técnicamente factible y económicamente viable, aplicar en primer lugar las medidas primarias asociadas al proceso para reducir el impacto de la planta de LVIC-S en el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.5.3, 8.8.3, 8.8.3.1 y 8.9.

En aquellos casos en los que sea posible, técnicamente factible y económicamente viable, los titulares de las instalaciones de LVIC-S deberían tener en cuenta, en primer lugar, la aplicación de las medidas primarias asociadas al proceso para reducir el impacto de la planta de LVIC-S en el medio ambiente, antes de aplicar medidas secundarias de final de proceso. Las medidas primarias asociadas al proceso abordan los motivos, y no las causas, del funcionamiento anómalo del proceso o de la eficiencia reducida del proceso y, por tanto, normalmente son más efectivas que las medidas secundarias de final de proceso, en particular, cuando se prevén medidas primarias en la primera fase del diseño del proceso para una planta de LVIC-S determinada.

11.3.5 Buenas Prácticas Medioambientales para reducir el impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S

Tal y como se menciona en la Sección 8.10 sobre instalaciones de LVIC-S, la MTD consiste en aplicar y cumplir un sistema de gestión medioambiental. Además de esta MTD y de las Mejores Técnicas Disponibles que se incluyen en los capítulos 2 al 7, a continuación se detallan las ocho Buenas Prácticas Medioambientales para reducir el impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S, que es aplicable para todas las instalaciones de LVIC-S:

Para la reducción del impacto medioambiental de la industria de los productos LVIC-S, una Buena Práctica Medioambiental debe:

1. Reducir las emisiones de polvo utilizando sistemas de extracción de polvo probados y de una combinación de técnicas disponibles para la extracción de polvo – véanse las Secciones 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.3.7, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.7, 8.8 y 8.9.
2. Reducir las emisiones gaseosas a la atmósfera, utilizando una combinación adecuada de técnicas primarias preventivas asociadas al proceso y de técnicas secundarias de reducción de final de proceso – véanse las Secciones 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 y 8.9.
3. Reducir las emisiones difusas a la atmósfera empleando medidas prevención y minimización en el proceso (funcionamiento de la planta por debajo de la presión atmosférica, control de planta y mantenimiento, cerramiento del equipo, etc.) – véanse las Secciones 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 y 8.9.
4. Recuperar la energía proveniente de los flujos de proceso emitidos a la atmósfera, utilizando técnicas de recuperación de la energía disponible y técnicas de utilización (intercambio de calor dentro del proceso, calderas de recuperación de energía, generación de vapor a baja presión, etc.), para ahorrar energía y reducir las emisiones asociadas con la generación de energía – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.5.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3, 8.8.3.1 y 8.9.
5. Reducir las emisiones de compuestos inorgánicos al agua, utilizando medidas para impedir los vertidos al agua, minimizar los vertidos de aguas residuales, y empleando la recogida y el tratamiento de aguas residuales, incluyendo el tratamiento en planta, el tratamiento primario y los sistemas secundarios y terciarios – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 y 8.9.

6. Reducir los vertidos de sólidos en suspensión y los metales pesados de las aguas residuales al agua dulce o al agua de mar, seleccionando materias primas, utilizando medidas para reducir los vertidos al agua (p. ej. deposición de sólidos), y aplicando la dispersión total de sólidos en suspensión y de metales pesados en el cuerpo acuoso receptor, para minimizar el impacto de las aguas residuales vertidas en el medio acuático – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 y 8.9, así como los capítulos 2 al 7 el proceso.
7. Reducir las emisiones de residuos sólidos al suelo mediante una combinación adecuada de medidas preventivas de residuos y de uso de residuos basadas en la gestión de residuos, incluyendo la selección de materias primas, el uso de residuos sólidos tratables como subproductos comercializables y la conversión de residuos sólidos en formas menos perjudiciales para el medio ambiente – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 y 8.9 y los capítulos 2 al 7 del proceso.
8. Reciclar derrames, residuos de producto o el material que vuelve al proceso – véanse las Secciones 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9 y los capítulos 2 al 7 del proceso.

11.3.6 Buenas Prácticas Medioambientales para el desmantelamiento de la planta en la industria de los productos LVIC-S

Las dos conclusiones sobre Buenas Prácticas Medioambientales que se mencionan a continuación para el desmantelamiento de una planta en la industria de los productos LVIC-S se aplican, en mayor o menor grado, a las nuevas instalaciones o a instalaciones que han sufrido un cambio sustancial, así como a instalaciones de LVIC-S ya existentes:

1. Garantizar que en la etapa de diseño de una nueva planta se toman las debidas consideraciones sobre el impacto medioambiental causado por el posible desmantelamiento de la planta. Asegurarse de que la planta se diseña y se construye con el objetivo de lograr un desmantelamiento de la planta al final de su vida útil más sencillo, más limpio y más barato – véanse las Secciones 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1 y 8.9
2. Garantizar que después de una suspensión definitiva de la producción, las instalaciones de productos LVIC-S se desmantelan con el objetivo de minimizar los riesgos medioambientales por la contaminación del suelo y las aguas subterráneas y asegurar que el centro de producción vuelve a su es-

tado adecuado. Cualquier decisión con el fin de emprender acciones correctivas debería ir precedida por un estudio de la evaluación del riesgo que valore todos los aspectos del entorno local (por ejemplo, tipo de contaminante, rutas y receptores), véanse las Secciones 1.13, 1.4.2, 1.4.3, 3.3.3.6, 8.1 y 8.9.



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE



COMISIÓN EUROPEA

ISBN 978-84-491-0024-6

9 788449 100246

Centro de Publicaciones
P.º Infanta Isabel, 1
28014 Madrid