

DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN

de 9 de diciembre de 2013

por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores tecnologías disponibles (MTD) para la producción de cloro-álcali conforme a la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre las emisiones industriales

[notificada con el número C(2013) 8589]

(Texto pertinente a efectos del EEE)

(2013/732/UE)

LA COMISIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea,

Vista la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) ⁽¹⁾, y, en particular, su artículo 13, apartado 5,

Considerando lo siguiente:

(1) En el artículo 13, apartado 1, de la Directiva 2010/75/UE se exige a la Comisión que organice un intercambio de información sobre las emisiones industriales entre ella y los Estados miembros, las industrias afectadas y las organizaciones no gubernamentales promotoras de la protección del medio ambiente, a fin de facilitar la elaboración de los documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD), que se definen en el artículo 3, punto 11, de dicha Directiva.

(2) De conformidad con el artículo 13, apartado 2, de la Directiva 2010/75/UE, el intercambio de información debe versar sobre el funcionamiento de las instalaciones y técnicas en lo que se refiere a emisiones expresadas como medias a corto y largo plazo, según proceda, y las condiciones de referencia asociadas, consumo y tipo de materias primas, consumo de agua, uso de energía y generación de residuos, así como a las técnicas usadas, controles asociados, efectos entre distintos medios, viabilidad técnica y económica y evolución registrada, junto con las mejores técnicas disponibles y técnicas emergentes definidas tras considerar los temas mencionados en el artículo 13, apartado 2, letras a) y b), de dicha Directiva.

(3) Las «conclusiones sobre las MTD», definidas en el artículo 3, punto 12, de la Directiva 2010/75/UE, constituyen el elemento principal de los documentos de referencia MTD y establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles, su descripción, la información para

evaluar su aplicabilidad, los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles, los controles asociados, los niveles de consumo asociados y, si procede, las medidas de rehabilitación del emplazamiento de que se trate.

(4) De acuerdo con el artículo 14, apartado 3, de la Directiva 2010/75/UE, las conclusiones sobre las MTD deben constituir la referencia para el establecimiento de las condiciones del permiso en relación con las instalaciones incluidas en el ámbito del capítulo II.

(5) En el artículo 15, apartado 3, de la Directiva 2010/75/UE se establece que la autoridad competente ha de fijar valores límite de emisión que garanticen que, en condiciones de funcionamiento normal, las emisiones no superen los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles que se establecen en las decisiones relativas a las conclusiones sobre las MTD, contempladas en el artículo 13, apartado 5, de dicha Directiva.

(6) En el artículo 15, apartado 4, de la Directiva 2010/75/UE se contempla la posibilidad de permitir excepciones a lo dispuesto en el artículo 15, apartado 3, solamente si los costes derivados de la consecución de los niveles de emisión asociados con las MTD son desproporcionadamente elevados en comparación con el beneficio ambiental, debido a la ubicación geográfica, la situación del entorno local o las características técnicas de la instalación de que se trate.

(7) En virtud del artículo 16, apartado 1, de la Directiva 2010/75/UE, los requisitos de control incluidos en el permiso como se indica en el artículo 14, apartado 1, letra c), se deben basar en las conclusiones sobre el control recogidas en las conclusiones sobre las MTD.

(8) De acuerdo con el artículo 21, apartado 3, de la Directiva 2010/75/UE, en un plazo de cuatro años a partir de la publicación de decisiones relativas a las conclusiones sobre las MTD, la autoridad competente debe revisar y, si fuera necesario, actualizar todas las condiciones del permiso y garantizar que la instalación cumpla dichas condiciones.

⁽¹⁾ DO L 334 de 17.12.2010, p. 17.

- (9) La Decisión de la Comisión de 16 de mayo de 2011 crea un foro ⁽¹⁾ para el intercambio de información en virtud del artículo 13 de la Directiva 2010/75/UE, sobre las emisiones industriales, que está compuesto por representantes de los Estados miembros, las industrias afectadas y las organizaciones no gubernamentales promotoras de la protección del medio.
- (10) De acuerdo con el artículo 13, apartado 4, de la Directiva 2010/75/UE, la Comisión recibió el 6 de junio de 2013 el dictamen de dicho foro sobre el contenido propuesto del documento de referencia MTD relativo a la producción de cloro-álcali, y lo hizo público ⁽²⁾.
- (11) Las medidas previstas en la presente Decisión se ajustan al dictamen del Comité creado en virtud del artículo 75, apartado 1, de la Directiva 2010/75/UE.

HA ADOPTADO LA PRESENTE DECISIÓN:

Artículo 1

Las conclusiones sobre las MTD para la producción de cloro-álcali se detallan en el anexo de la presente Decisión.

Artículo 2

Los destinatarios de la presente Decisión serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 9 de diciembre de 2013.

Por la Comisión
Janez POTOČNIK
Miembro de la Comisión

⁽¹⁾ DO C 146 de 17.5.2011, p. 3.

⁽²⁾ <https://circabc.europa.eu/w/browse/d4fbf23d-0da7-47fd-a954-0ada9ca91560>

ANEXO

CONCLUSIONES SOBRE LAS MTD PARA LA PRODUCCIÓN DE CLORO-ÁLCALI

| | |
|---|----|
| ÁMBITO DE APLICACIÓN | 37 |
| CONSIDERACIONES GENERALES | 38 |
| DEFINICIONES | 38 |
| CONCLUSIONES SOBRE LAS MTD | 39 |
| 1. Técnica de celdas | 39 |
| 2. Desmantelamiento o conversión de las plantas de celdas de mercurio | 39 |
| 3. Generación de aguas residuales | 41 |
| 4. Eficiencia energética | 42 |
| 5. Control de las emisiones | 43 |
| 6. Emisiones a la atmósfera | 44 |
| 7. Emisiones al agua | 45 |
| 8. Generación de residuos | 47 |
| 9. Rehabilitación del emplazamiento | 47 |
| GLOSARIO | 48 |

ÁMBITO DE APLICACIÓN

Las presentes conclusiones sobre las MTD se refieren a determinadas actividades industriales especificadas en la sección 4, punto 2, letras a) y c), del anexo I de la Directiva 2010/75/UE, a saber, la fabricación de productos químicos de la industria cloro-álcali (cloro, hidrógeno, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio) por electrólisis de salmuera.

En particular, estas conclusiones se refieren a los procesos y actividades siguientes:

- el almacenamiento de sal,
- la preparación, depuración y resaturación de salmuera,
- la electrólisis de salmuera,
- la concentración, la purificación, el almacenamiento y la manipulación de hidróxido de sodio/potasio,
- el enfriamiento, secado, purificación, compresión, licuefacción, almacenamiento y manipulación del cloro,
- el enfriamiento, purificación, compresión, almacenamiento y manipulación del hidrógeno,
- la conversión de instalaciones de celdas de mercurio en instalaciones de celdas de membrana,
- el desmantelamiento de las instalaciones de celdas de mercurio,
- la rehabilitación de los emplazamientos de producción de cloro-álcali.

Las conclusiones sobre las MTD no se refieren a las actividades o procesos siguientes:

- la electrólisis de ácido clorhídrico para la producción de cloro,
- la electrólisis de salmuera para la producción de clorato de sodio; esta actividad se aborda en el documento de referencia sobre las MTD «Química inorgánica de gran volumen de producción: sólidos y otros productos»,
- la electrólisis de sales fundidas para la producción de metales alcalinos o alcalinotérreos y cloro; esta actividad se aborda en el documento de referencia sobre las MTD «Industrias de los metales no féreos»,
- la producción de especialidades, como alcoholatos, ditionitos y metales alcalinos utilizando amalgamas de metales alcalinos producidas mediante la técnica de celdas de mercurio,
- la producción de cloro, hidrógeno o hidróxido de sodio/potasio mediante procesos distintos de la electrólisis.

Las presentes conclusiones sobre las MTD no se refieren a los siguientes aspectos de la producción de cloro-álcali ya que estos se recogen en el documento de referencia «Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico»:

- el tratamiento de aguas residuales en una planta de tratamiento posterior,
- los sistemas de gestión medioambiental,
- las emisiones sonoras.

Otros documentos de referencia pertinentes respecto a las actividades contempladas en las presentes conclusiones sobre las MTD son los siguientes:

| Documento de referencia | Asunto |
|---|--|
| BREF sobre los Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico (CWW) | Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico |
| Efectos económicos y entre los distintos medios (ECM) | Efectos económicos y entre los distintos medios de las técnicas |

| Documento de referencia | Asunto |
|--|---|
| Emisiones generadas en el almacenamiento (EFS) | Almacenamiento y manipulación de materiales |
| Eficiencia energética (ENE) | Aspectos generales de la eficiencia energética |
| Sistemas de refrigeración industrial (ICS) | Refrigeración indirecta con agua |
| Grandes instalaciones de combustión (GIC) | Instalaciones de combustión con una potencia térmica nominal de 50 MW o más |
| Principios generales de monitorización (MON) | Aspectos generales de la vigilancia de emisiones y consumo |
| Incineración de residuos (WI) | Incineración de residuos |
| Industrias de tratamiento de residuos (WT) | Tratamiento de residuos |

CONSIDERACIONES GENERALES

Las técnicas enumeradas y descritas en estas conclusiones no son prescriptivas ni exhaustivas. Pueden utilizarse otras técnicas que garanticen un nivel de protección medioambiental al menos equivalente.

Salvo que se indique lo contrario, las conclusiones sobre las MTD son aplicables con carácter general.

Los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles (NEA-MTD) respecto a las emisiones atmosféricas recogidas en las presentes conclusiones se refieren a:

- niveles de concentración expresados como masa de las sustancias emitidas por volumen de gas residual en condiciones normales (273,15 K, 101,3 kPa), una vez deducido el contenido de agua pero sin corrección del contenido de oxígeno, con la unidad mg/m^3 ,

Los NEA-MTD correspondientes a las emisiones al agua recogidos en las presentes conclusiones se refieren a:

- niveles de concentración expresados como masa de las sustancias emitidas por volumen de agua residual, con la unidad mg/l .

DEFINICIONES

A los efectos de las presentes conclusiones sobre las MTD, se entenderá por:

| Término utilizado | Definición |
|---|---|
| Planta nueva | Planta que entra en funcionamiento por primera vez en la instalación tras la publicación de las presentes conclusiones sobre MTD, o sustitución completa de una planta sobre los cimientos existentes de la instalación tras la publicación de las presentes conclusiones |
| Planta existente | Planta que no es nueva |
| Nueva unidad de licuefacción de cloro | Unidad de licuefacción de cloro que entra en funcionamiento por primera vez en la planta tras la publicación de las presentes conclusiones sobre MTD, o sustitución completa de una unidad de licuefacción de cloro tras la publicación de las presentes conclusiones |
| Cloro y dióxido de cloro, expresados como Cl_2 | Suma de cloro (Cl_2) y dióxido de cloro (ClO_2), medidos conjuntamente y expresados como cloro (Cl_2) |
| Cloro libre, expresado como Cl_2 | Suma de cloro elemental disuelto, hipoclorito, ácido hipocloroso, bromo elemental disuelto, hipobromito y ácido hipobromico, medidos conjuntamente y expresados como Cl_2 |
| Mercurio, expresado como Hg | Suma de todos los compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio, medidos conjuntamente y expresados como Hg |

CONCLUSIONES SOBRE LAS MTD

1. **Técnica de celdas**

MTD 1: La MTD para la producción de cloro-álcali es utilizar una o varias de las técnicas que se citan a continuación. La técnica de la celda de mercurio no puede considerarse MTD en ningún caso. El uso de diafragmas de amianto no es MTD.

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|--|---|--|
| a | Técnica de celdas de membrana bipolar | Las celdas de membrana consisten en un ánodo y un cátodo separados por una membrana. En una configuración bipolar, las distintas celdas de membrana están conectadas eléctricamente en serie. | Aplicable con carácter general |
| b | Técnica de celdas de membrana monopolar | Las celdas de membrana consisten en un ánodo y un cátodo separados por una membrana. En una configuración monopolar, las distintas celdas de membrana están conectadas eléctricamente en paralelo. | No aplicable a las nuevas instalaciones con una capacidad de cloro > 20 kt/año |
| c | Técnica de celdas de diafragma sin amianto | Las celdas de diafragma sin amianto consisten en un ánodo y un cátodo separados por un diafragma sin amianto. Las celdas de diafragma están conectadas eléctricamente en serie (bipolar) o en paralelo (monopolar). | Aplicable con carácter general |

2. **Desmantelamiento o conversión de las plantas de celdas de mercurio**

MTD 2: Con el fin de reducir las emisiones de mercurio y la generación de residuos contaminados con este durante el desmantelamiento o la conversión de las plantas de celdas de mercurio, la MTD consiste en elaborar y aplicar un plan de desmantelamiento que incorpore todos los elementos siguientes:

- i) participación de parte del personal con experiencia en el funcionamiento de la antigua planta en todas las fases de la elaboración y la aplicación,
- ii) establecimiento de procedimientos e instrucciones en todas las etapas de aplicación,
- iii) establecimiento de un programa de formación y supervisión detallado para el personal sin experiencia en manipulación de mercurio,
- iv) determinación de la cantidad de mercurio metálico que debe recuperarse y estimación de la cantidad de residuos que deben eliminarse y su contenido en mercurio,
- v) habilitación de lugares de trabajo que estén:
 - a) cubiertos por un techo;
 - b) equipados con un suelo liso, impermeable e inclinado para dirigir los vertidos de mercurio a un sumidero de recogida;
 - c) bien iluminados;
 - d) libres de obstáculos y escombros que puedan absorber mercurio;
 - e) equipados con un suministro de agua para el lavado;
 - f) conectados a un sistema de tratamiento de aguas residuales,
- vi) el vaciado de las celdas y la transferencia de mercurio metálico a los contenedores se hará mediante:
 - a) el mantenimiento del sistema cerrado, en la medida de lo posible;
 - b) el lavado de mercurio;
 - c) transferencia por gravedad, en la medida de lo posible;

- d) la eliminación de las impurezas sólidas del mercurio, en caso necesario;
 - e) el llenado de los contenedores a ≤ 80 % de su capacidad volumétrica;
 - f) el sellado hermético de los recipientes después del llenado;
 - g) el lavado de las celdas vacías, seguido de su llenado con agua,
- vii) realización de todas las operaciones de desmantelamiento y demolición mediante:
- a) la sustitución del corte en caliente de los equipos por el corte en frío, en la medida de lo posible;
 - b) el almacenamiento del material contaminado en zonas adecuadas;
 - c) el lavado frecuente del suelo de la zona de trabajo;
 - d) la limpieza rápida del mercurio derramado, mediante material de aspiración equipado con filtros de carbono activo;
 - e) la contabilización de los flujos de residuos;
 - f) la separación de los residuos contaminados con mercurio de los residuos no contaminados;
 - g) la descontaminación de los residuos contaminados con mercurio utilizando técnicas de tratamiento mecánico y físico (por ejemplo, lavado, vibración ultrasónica, aspiradores, etc.), técnicas de tratamiento químico (por ejemplo, lavado con hipoclorito, salmuera clorada o peróxido de hidrógeno) y/o técnicas de tratamiento térmico (por ejemplo, destilación);
 - h) la reutilización o el reciclado del material descontaminado, en la medida de lo posible;
 - i) la descontaminación del edificio de la sala de celdas mediante la limpieza de paredes y suelos, seguida de la aplicación de un revestimiento o pintura que permita lograr una superficie impermeable si el edificio se va a reutilizar;
 - j) la descontaminación o renovación de los sistemas de recogida de aguas residuales dentro de la planta o alrededor de ella;
 - k) el confinamiento de la zona de trabajo y el tratamiento del aire de ventilación cuando se esperen altas concentraciones de mercurio (por ejemplo, en caso de lavado a alta presión); entre las técnicas de tratamiento del aire de ventilación figuran la adsorción en carbono activo, yodado o sulfurado, el lavado con hipoclorito o salmuera clorada o la adición de cloro para formar dicloruro de dimercurio sólido;
 - l) el tratamiento de aguas residuales que contengan mercurio, incluida el agua de lavado procedente de la limpieza del vestuario y de los equipos de protección;
 - m) el seguimiento del mercurio en el aire, el agua y los residuos, incluyendo un período de tiempo adecuado después de finalizado el desmantelamiento o la conversión,
- viii) en caso necesario, el almacenamiento provisional de mercurio metálico *in situ* en instalaciones de almacenamiento que estén:
- a) bien iluminadas y protegidas de la intemperie;
 - b) dotadas de un confinamiento secundario adecuado capaz de conservar el 110 % del volumen de líquido de cualquier envase;
 - c) libres de obstáculos y escombros que puedan absorber mercurio;

- d) dotadas de material de aspiración equipado con filtros de carbono activo;
- e) inspeccionadas periódicamente, tanto visualmente como con equipos de medición de mercurio,
- ix) en caso necesario, transporte, tratamiento adicional si es posible y eliminación de los residuos.

MTD 3: Con el fin de reducir las emisiones de mercurio al agua durante el desmantelamiento o la conversión de las plantas de celdas de mercurio, la MTD consiste en utilizar una de las técnicas que se citan a continuación.

| | Técnica | Descripción |
|---|---|--|
| a | Oxidación e intercambio iónico | Se utilizan agentes oxidantes tales como hipoclorito, cloro o peróxido de hidrógeno para convertir completamente el mercurio en su forma oxidada, que posteriormente se elimina mediante resinas de intercambio iónico. |
| b | Oxidación y precipitación | Se utilizan agentes oxidantes tales como hipoclorito, cloro o peróxido de hidrógeno para convertir completamente el mercurio en su forma oxidada, que posteriormente se elimina mediante precipitación, como sulfuro de mercurio, seguida de filtración. |
| c | Reducción y adsorción en carbono activo | Se utilizan agentes reductores como la hidroxilamina para convertir completamente el mercurio en su forma elemental, que posteriormente se retira mediante coalescencia y recuperación del mercurio metálico, seguida de adsorción en carbono activo. |

El nivel de comportamiento ambiental asociado a las MTD ⁽¹⁾ respecto a las emisiones de mercurio al agua, expresado como Hg, a la salida de la unidad de tratamiento de mercurio durante el desmantelamiento o conversión es de 3 – 15 µg/l en muestras compuestas tomadas diariamente, proporcionalmente al caudal durante un período de veinticuatro horas. El seguimiento asociado figura en la MTD 7.

3. Generación de aguas residuales

MTD 4: Para reducir la generación de aguas residuales, la MTD consiste en utilizar una combinación de las técnicas que figuran a continuación.

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|--|---|---|
| a | Recirculación de la salmuera. | La salmuera agotada procedente de las celdas de electrólisis se resatura con sal sólida o mediante evaporación y se reutiliza en la celdas. | No aplicable a las plantas de celdas de diafragma. No aplicable a las plantas de celdas de membrana que utilizan salmuera de sondeos cuando se dispone de abundante sal y recursos hídricos y de una masa de agua receptora salina, que tolera niveles de emisión de cloruros elevados. No aplicable a las plantas de celdas de membrana que utilizan la purga de salmuera en otras unidades de producción. |
| b | Reciclado de otras corrientes de proceso. | Las corrientes de proceso de la planta de cloro-álcali, como los condensados procedentes del tratamiento de cloro, hidróxido de sodio/potasio e hidrógeno, se reutilizan en distintas etapas del proceso. El grado de reciclado está limitado por los requisitos de pureza de la corriente líquida en la cual se reintroduce la corriente de proceso y por el balance hídrico de la planta. | Aplicable con carácter general. |
| c | Reciclado de aguas residuales que contengan sal procedentes de otros procesos de producción. | Las aguas residuales que contengan sal procedente de otros procesos de producción se tratan y se reutilizan en el circuito de la salmuera. El grado de reciclado está limitado por los requisitos de pureza del circuito de la salmuera y por el balance hídrico de la planta. | No aplicable a las plantas en las que un tratamiento adicional de dichas aguas residuales compense estos beneficios ambientales. |

⁽¹⁾ Dado que este nivel de comportamiento no se refiere a condiciones de funcionamiento normales, no se trata de un nivel de emisión asociado a las mejores técnicas disponibles a efectos de lo dispuesto en el artículo 3, apartado 13, de la Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|--|---|--|
| d | Utilización de aguas residuales para sondeos. | Las aguas residuales procedentes de la planta de cloro-álcali se tratan y se bombean de nuevo a la mina de sal. | No aplicable a las plantas de celdas de membrana que utilizan la purga de salmuera en otras unidades de producción. No aplicable si la mina se encuentra a una altitud muy superior a la de la planta. |
| e | Concentración de lodos de filtración de la salmuera. | Los lodos de filtración de la salmuera se concentran en filtros prensa, filtros de vacío rotativo o centrifugadoras. El agua residual vuelve a introducirse en el sistema de la salmuera. | No aplicable si los lodos de filtración de la salmuera pueden retirarse como tortas secas. No aplicable a las plantas que reutilizan aguas residuales para sondeos. |
| f | Nanofiltración. | Un tipo específico de filtración por membrana cuyo tamaño de poro es de aproximadamente 1 nm, utilizada para concentrar el sulfato en la purga de la salmuera, reduciendo así el volumen de aguas residuales. | Aplicable a las plantas de celdas de membrana con recirculación de la salmuera, si la tasa de purga de salmuera está determinada por la concentración de sulfato. |
| g | Técnicas de reducción de las emisiones de clorato. | Las técnicas para reducir las emisiones de clorato se describen en la MTD 14. Estas técnicas reducen el volumen de purga de salmuera. | Aplicable a las plantas de celdas de membrana con recirculación de la salmuera, si la tasa de purga de salmuera está determinada por la concentración de clorato. |

4. Eficiencia energética

MTD 5: Para un uso eficiente de la energía en el proceso de electrólisis, la MTD consiste en utilizar una combinación de las técnicas que figuran a continuación.

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|---|--|--|
| a | Membranas de alto rendimiento. | Las membranas de alto rendimiento muestran un nivel bajo de caídas de tensión y un rendimiento de corriente elevado, garantizando al mismo tiempo la estabilidad mecánica y química en unas condiciones operativas determinadas. | Aplicable a las plantas de celdas de membrana cuando se renuevan las membranas al final de su vida útil. |
| b | Diafragmas sin amianto. | Los diafragmas sin amianto consisten en un polímero de fluorocarburo y productos de relleno como el dióxido de circonio. Esos diafragmas muestran una resistencia inferior a la de los diafragmas de amianto. | Aplicable con carácter general. |
| c | Electrodos y revestimientos de alto rendimiento | Electrodos y revestimientos con una mayor liberación de gases (sobretensión de burbuja de gas baja) y bajas sobretensiones de electrodo. | Aplicable cuando se renuevan los revestimientos al final de su vida útil. |
| d | Salmuera de gran pureza. | La salmuera está suficientemente purificada para minimizar la contaminación de los electrodos y diafragmas/membranas, que, de lo contrario, podrían aumentar el consumo de energía. | Aplicable con carácter general. |

MTD 6: Para un uso eficiente de la energía, la MTD consiste en maximizar la utilización del hidrógeno coproducido procedente de la electrólisis como un reactivo químico o combustible.

Descripción

El hidrógeno puede utilizarse en reacciones químicas (por ejemplo, producción de amoníaco, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico y metanol; reducción de compuestos orgánicos; hidrosulfuración de petróleo; hidrogenación de aceites y grasas; terminación de cadena en la producción de poliolefinas) o como combustible en un proceso de combustión para producir vapor y/o electricidad o para calentar un horno. El grado de utilización del hidrógeno depende de una serie de factores (por ejemplo, la demanda de hidrógeno como reactivo en el emplazamiento, la demanda de vapor en el emplazamiento, la distancia de los usuarios potenciales).

5. Control de las emisiones

MTD 7: La MTD consiste en controlar las emisiones a la atmósfera y al agua utilizando métodos de control de conformidad con las normas EN, al menos con la frecuencia mínima que se indica a continuación. Si no hay normas EN, la MTD consiste en aplicar las normas ISO u otras normas nacionales o internacionales que garanticen la obtención de datos de calidad científica equivalente.

| Medio ambiente | Sustancia (s) | Punto de muestreo | Método | Norma(s) | Frecuencia de control mínima | Controles asociados a |
|----------------|---|--|---|---------------------------------|--|-----------------------|
| Aire | Cloro y dióxido de cloro, expresados como Cl ₂ (1) | Salida de la unidad de absorción de cloro | Celdas electroquímicas | No existen normas EN ni ISO | Continua | — |
| | | | Absorción en una solución y análisis posterior | No existen normas EN ni ISO | Anual (al menos tres mediciones horarias consecutivas) | MTD 8 |
| Agua | Clorato | En el punto en que la emisión sale de la instalación | Cromatografía iónica | EN ISO 10304-4 | Mensual | MTD 14 |
| | Cloruro | Purga de salmuera | Cromatografía iónica o análisis de flujos | EN ISO 10304-1 o EN ISO 15682 | Mensual | MTD 12 |
| | Cloro libre (1) | Cerca del punto de generación | Potencial de reducción | No existen normas EN ni ISO | Continua | — |
| | | En el punto en que la emisión sale de la instalación | Cloro libre | EN ISO 7393-1 o -2 | Mensual | MTD 13 |
| | Compuestos orgánicos halogenados | Purga de salmuera | Compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX) | Anexo A de la norma EN ISO 9562 | Anual | MTD 15 |
| | Mercurio | Salida de la unidad de tratamiento de mercurio | Espectrometría de absorción atómica o espectrometría de fluorescencia atómica | EN ISO 12846 o EN ISO 17852 | Diaria | MTD 3 |

| Medio ambiente | Sustancia (s) | Punto de muestreo | Método | Norma(s) | Frecuencia de control mínima | Controles asociados a |
|----------------|--|-------------------|--|-------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| | Sulfato | Purga de salmuera | Cromatografía iónica | EN ISO 10304-1 | Anual | — |
| | Metales pesados pertinentes (por ejemplo, níquel, cobre) | Purga de salmuera | Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente o espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente | EN ISO 11885 o EN ISO 17294-2 | Anual | — |

(¹) El control abarca tanto el control continuo como el periódico, según lo indicado.

6. Emisiones a la atmósfera

MTD 8: Con objeto de reducir las emisiones canalizadas de cloro y dióxido de cloro a la atmósfera procedentes del tratamiento de cloro, la MTD consiste en el diseño, el mantenimiento y la explotación de una unidad de absorción de cloro que incorpore una combinación apropiada de las siguientes características:

- i) unidad de absorción basada en columnas de relleno y/o eyectores con una solución alcalina (por ejemplo, solución de hidróxido de sodio) como líquido de lavado,
- ii) dosificadores de peróxido de hidrógeno o lavadores con peróxido de hidrógeno, en caso necesario, para reducir las concentraciones de dióxido de cloro,
- iii) tamaño adecuado para la peor de las hipótesis (derivada de una evaluación de riesgos), en términos de cantidad y caudal de cloro producido (absorción de toda la producción de la sala de celdas durante el tiempo suficiente hasta que se pare la planta),
- iv) capacidad de suministro y almacenamiento del líquido de lavado adecuado para garantizar un excedente en todo momento,
- v) en caso de columnas de relleno, su tamaño debe ser adecuado para prevenir inundaciones en todo momento,
- vi) sistema para impedir la llegada de cloro líquido a la unidad de absorción,
- vii) sistema para impedir el reflujó de líquido de lavado al circuito de cloro,
- viii) sistema para impedir la precipitación de sólidos en la unidad de absorción,
- ix) uso de intercambiadores de calor para mantener la temperatura de la unidad de absorción por debajo de los 55 °C en todo momento,
- x) suministro de aire de dilución después de la absorción de cloro para impedir la formación de mezclas de gas explosivas,
- xi) uso de materiales de construcción que soporten condiciones extremadamente corrosivas en todo momento,
- xii) uso de equipo auxiliar, como un lavador suplementario conectado en serie con el que esté en funcionamiento, un depósito de reserva con líquido de lavado que alimente el lavador por gravedad, ventiladores de reserva y de repuesto y bombas de reserva y de repuesto,
- xiii) establecimiento de un sistema auxiliar independiente para el suministro eléctrico a los equipos críticos,
- xiv) disponer de una conmutación automática al sistema auxiliar en caso de emergencia, incluidas pruebas periódicas sobre ese sistema y la conmutación,
- xv) establecimiento de un sistema de control y de alarma para los siguientes parámetros:
 - a) cloro a la salida de la unidad de absorción y en las zonas circundantes;
 - b) temperatura de los líquidos de lavado;

- c) potencial de reducción y alcalinidad de los líquidos de lavado;
- d) presión de aspiración;
- e) caudal de los líquidos de lavado.

El **nivel de emisiones asociado a las MTD** respecto al cloro y al dióxido de cloro, medidos conjuntamente y expresados como Cl₂, es 0,2 – 1,0 mg/m³, como valor medio de al menos tres mediciones horarias consecutivas efectuadas al menos una vez al año a la salida de la unidad de absorción de cloro. El control asociado figura en la MTD 7.

MTD 9: El uso de tetracloruro de carbono para la eliminación del tricloruro de nitrógeno o la recuperación del cloro de los efluentes gaseosos no constituye una MTD.

MTD 10: El uso de refrigerantes con un potencial de calentamiento global elevado, y, en cualquier caso, superior a 150 [por ejemplo, muchos hidrofluorocarburos (HFC)], en unidades nuevas de licuefacción de cloro no puede considerarse MTD.

Descripción:

Entre los refrigerantes adecuados figuran, por ejemplo, los siguientes:

- una combinación de dióxido de carbono y amoníaco en dos circuitos de refrigeración,
- cloro,
- agua.

Aplicabilidad:

La selección del refrigerante debe tener en cuenta la seguridad operativa y la eficiencia energética.

7. Emisiones al agua

MTD 11: Para reducir las emisiones de contaminantes al agua, la MTD consiste en utilizar una combinación adecuada de las técnicas que figuran a continuación.

| | Técnica | Descripción |
|---|--|--|
| a | Técnicas integradas en el proceso ⁽¹⁾ | Técnicas para impedir o reducir la generación de contaminantes |
| b | Tratamiento de las aguas residuales en origen ⁽¹⁾ | Técnicas para reducir o recuperar contaminantes antes de su descarga al sistema de recogida de aguas residuales |
| c | Pretratamiento de las aguas residuales ⁽²⁾ | Técnicas para reducir los contaminantes antes del tratamiento final de las aguas residuales |
| d | Tratamiento final de las aguas residuales ⁽²⁾ | Tratamiento final de las aguas residuales mediante técnicas mecánicas, físico-químicas y/o biológicas antes de su descarga al medio receptor |

⁽¹⁾ Contempladas en las MTD 1, 4, 12, 13, 14 y 15.

⁽²⁾ Dentro del ámbito de aplicación del documento de referencia MTD sobre los sistemas de tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en el sector químico (BREF CWW).

MTD 12: Para reducir las emisiones al agua de cloruros procedente de la planta de cloro-álcali, la MTD consiste en utilizar una combinación de las técnicas presentadas en la MTD 4.

MTD 13: Para reducir las emisiones al agua de cloro libre procedente de la planta de cloro-álcali, la MTD consiste en tratar las corrientes de aguas residuales que contengan cloro libre lo más cerca posible del origen a fin de evitar la desorción de cloro y/o la formación de compuestos orgánicos halogenados, utilizando una o varias de las técnicas que se citan a continuación.

| | Técnica | Descripción |
|---|---------------------------|--|
| a | Reducción química | El cloro libre se destruye por reacción con agentes reductores, como el sulfito y el peróxido de hidrógeno, en tanques agitados. |
| b | Descomposición catalítica | El cloro libre se descompone en cloruro y oxígeno en reactores catalíticos de lecho fijo. El catalizador puede ser un óxido de níquel mejorado con hierro sobre una base de alúmina. |

| | Técnica | Descripción |
|---|-----------------------------------|---|
| c | Descomposición térmica | El cloro libre se convierte en cloruro y clorato mediante descomposición térmica a 70 °C aproximadamente. El efluente resultante requiere un tratamiento adicional para reducir las emisiones de clorato y bromato (MTD 14). |
| d | Descomposición ácida | El cloro libre se descompone mediante acidificación, con la consiguiente liberación y recuperación de cloro. La descomposición ácida puede efectuarse en un reactor aparte o mediante reciclado de las aguas residuales al circuito de la salmuera. El grado de reciclado de las aguas residuales al circuito de la salmuera está limitado por el balance hídrico de la planta. |
| e | Reciclado de las aguas residuales | Las corrientes de aguas residuales de la planta de cloro-álcali que contienen cloro libre se reciclan a otras unidades de producción. |

El nivel de emisiones asociado a las MTD respecto al cloro libre, expresado como Cl₂, es de 0,05 – 0,2 mg/l en muestras puntuales tomadas al menos una vez al mes en el punto en que la emisión sale de la instalación. El seguimiento asociado figura en la MTD 7.

MTD 14: Para reducir las emisiones al agua de clorato procedente de la planta de cloro-álcali, la MTD consiste en utilizar una o varias de las técnicas que se citan a continuación.

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|------------------------------------|---|---|
| a | Membranas de alto rendimiento | Membranas con un rendimiento de corriente elevado, que reducen la formación de clorato, garantizando al mismo tiempo la estabilidad mecánica y química en unas condiciones operativas determinadas. | Aplicable a las plantas de celdas de membrana cuando se renuevan las membranas al final de su vida útil. |
| b | Revestimientos de alto rendimiento | Revestimientos con bajas sobretensiones de electrodo, lo que da lugar a una reducción de la formación de clorato y un aumento de la formación de oxígeno en el ánodo. | Aplicable cuando se renuevan los revestimientos al final de su vida útil. La aplicabilidad puede estar limitada por los requisitos de calidad del cloro producido (concentración de oxígeno). |
| c | Salmuera de gran pureza | La salmuera está suficientemente purificada para minimizar la contaminación de electrodos y diafragmas/membranas, que, de lo contrario, podría aumentar la formación de clorato. | Aplicable con carácter general. |
| d | Acidificación de la salmuera | La salmuera se acidifica antes de la electrólisis a fin de reducir la formación de clorato. El grado de acidificación está limitado por la resistividad del material utilizado (por ejemplo, membranas y ánodos). | Aplicable con carácter general. |
| e | Reducción ácida | El clorato se reduce con ácido clorhídrico a pH 0 y a temperaturas superiores a 85 °C. | No aplicable a las plantas con circuito de salmuera abierto. |
| f | Reducción catalítica | En un reactor de lecho percolado a presión, el clorato se reduce a cloruro utilizando hidrógeno y un catalizador de rodio en una reacción trifásica. | No aplicable a las plantas con circuito de salmuera abierto. |

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|--|---|---|
| g | Uso en otras unidades de producción de las corrientes de aguas residuales que contienen clorato. | Las corrientes de aguas residuales de la planta de cloro-álcali se reciclan a otras unidades de producción, en general al circuito de salmuera de una unidad de producción de clorato de sodio. | Restringido a las instalaciones que pueden hacer uso de las corrientes de aguas residuales de esta calidad en otras unidades de producción. |

MTD 15: Para reducir las emisiones al agua de compuestos orgánicos halogenados procedentes de la planta de cloro-álcali, la MTD consiste en utilizar una combinación de las técnicas que se citan a continuación.

| | Técnica | Descripción |
|---|--|--|
| a | Selección y control de la sal y materias primas auxiliares | Se seleccionan y controlan la sal y las materias primas auxiliares para reducir el nivel de contaminantes orgánicos presentes en la salmuera. |
| b | Depuración del agua | Pueden utilizarse para depurar agua técnicas tales como la filtración por membrana, el intercambio iónico, la irradiación ultravioleta y la adsorción en carbono activo, de manera que se reduce el nivel de contaminantes orgánicos presentes en la salmuera. |
| c | Selección y control del material | El material, tal como celdas, tubos, válvulas y bombas, se selecciona cuidadosamente a fin de reducir la posible lixiviación de contaminantes orgánicos a la salmuera. |

8. Generación de residuos

MTD 16: Para reducir la cantidad de ácido sulfúrico residual que se envía para su eliminación, la MTD consiste en utilizar una o varias de las técnicas que se citan a continuación. No constituye una MTD la neutralización de ácido sulfúrico residual del secado del cloro con reactivos frescos.

| | Técnica | Descripción | Aplicabilidad |
|---|---|--|--|
| a | Utilización en la instalación o fuera de ella | El ácido residual se utiliza para otros fines, tales como controlar el pH de las aguas de proceso y residuales, o destruir los excedentes de hipoclorito. | Aplicable a las instalaciones que tengan demanda interior o exterior de ácido residual de esta calidad. |
| b | Reconcentración | El ácido residual se concentra de nuevo en la instalación o fuera de ella en evaporadores de circuito cerrado en vacío por calentamiento indirecto o añadiendo trióxido de azufre. | La reconcentración fuera de la instalación se limita a emplazamientos en cuya proximidad esté situado un prestador de servicios. |

El nivel de comportamiento ambiental asociado a las MTD respecto a la cantidad de ácido sulfúrico residual enviado para su eliminación, expresado en H₂SO₄ (96 % en peso), es ≤ 0,1 kg por tonelada de cloro producido.

9. Rehabilitación del emplazamiento

MTD 17: Con el fin de reducir la contaminación del suelo, de las aguas subterráneas y del aire, así como de frenar la dispersión y la transferencia a los seres vivos de los contaminantes de instalaciones de cloro-álcali contaminadas, la MTD consiste en elaborar y aplicar un plan de rehabilitación del emplazamiento, que incorpore todos los elementos siguientes:

- i) aplicación de técnicas de emergencia para cortar las vías de exposición y la expansión de la contaminación,
- ii) estudio teórico para identificar el origen, magnitud y composición de la contaminación (por ejemplo, mercurio, PCDD/PCDF, naftalenos policlorados),
- iii) caracterización de la contaminación, con inclusión de muestreos y de la preparación de un informe,
- iv) evaluación de riesgos en el tiempo y en el espacio en función del uso actual y del uso futuro aprobado del emplazamiento,
- v) preparación de un proyecto de ingeniería con inclusión de lo siguiente:
 - a) descontaminación o confinamiento permanente;

- b) calendarios de actividades;
- c) plan de seguimiento;
- d) planificación financiera e inversiones para alcanzar el objetivo;
- vi) ejecución del proyecto de ingeniería, de modo que el emplazamiento, teniendo en cuenta su uso actual y su uso futuro aprobado, deje de presentar riesgos significativos para la salud humana o el medio ambiente; en función de otras obligaciones, podría ser necesario ejecutar el proyecto de ingeniería de manera más estricta;
- vii) restricciones de uso del emplazamiento en caso necesario debido a la contaminación residual y teniendo en cuenta su uso actual y su uso futuro aprobado,
- viii) control asociado del emplazamiento y de las zonas circundantes para verificar que los objetivos se alcanzan y se mantienen.

Descripción

Es frecuente concebir y ejecutar un plan de rehabilitación de un emplazamiento después de tomar la decisión de desmantelar una instalación, aunque es posible que otros requisitos impongan un plan de rehabilitación (parcial) de un emplazamiento mientras que la instalación está todavía en funcionamiento.

Es posible que algunos aspectos del plan de rehabilitación de un emplazamiento se solapen, se omitan, o se realicen en otro orden, en función de otros requisitos.

Aplicabilidad

La aplicabilidad de la MTD 17 v) a viii) está sujeta a los resultados de la evaluación del riesgo mencionada en la MTD 17 iv).

GLOSARIO

| | |
|---------------------|---|
| Ánodo | Electrodo a través del cual fluye la corriente eléctrica a un dispositivo eléctrico polarizado. La polaridad puede ser positiva o negativa. En las celdas electrolíticas, la oxidación se produce en el ánodo con carga positiva. |
| Amianto | Conjunto de seis minerales silicatados presentes en la naturaleza que se explota comercialmente por sus propiedades físicas apreciadas. El crisótilo (también denominado amianto blanco) es la única forma de amianto utilizada en las instalaciones de celdas de diafragma. |
| Salmuera | Solución saturada o casi saturada con cloruro de sodio o cloruro de potasio. |
| Cátodo | Electrodo a través del cual fluye la corriente eléctrica desde un dispositivo eléctrico polarizado. La polaridad puede ser positiva o negativa. En las celdas electrolíticas, la reducción se produce en el cátodo con carga negativa. |
| Electrodo | Conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito eléctrico. |
| Electrólisis | Paso de una corriente eléctrica continua a través de una sustancia iónica, lo que provoca la producción de reacciones químicas en los electrodos. La sustancia iónica está fundida o disuelta en un disolvente adecuado. |
| EN | Norma europea adoptada por el CEN (Comité Europeo de Normalización). |
| HFC | Hidrofluorocarburo. |
| ISO | Organización Internacional de Normalización o norma adoptada por esta Organización. |
| Sobretensión | Diferencia de tensión entre el potencial de reducción determinado termodinámicamente de una semirreacción y el potencial al que se observa experimentalmente el fenómeno de redox. En una celda electrolítica, la sobretensión provoca un consumo de energía superior al previsto termodinámicamente para la realización de una reacción. |
| PCDD | Policloro-dibenzo-p-dioxinas. |
| PCDF | Policloro-dibenzofuranos. |