

**GUIA DE MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN
ESPAÑA DEL SECTOR DE DCE, CVM Y PVC**



Ministerio de
Medio Ambiente

EQUIPO DE TRABAJO Y REDACCIÓN

Directora del equipo	Carmen Canales Canales	Ministerio de Medio Ambiente
Colaboradores	Albert Avellaneda Bargaés	Departament de Medi Ambient de Generalitat de Catalunya
	Miquel Boix Bachs	ERCROS
	Leoncio Garcia Ara	ANE (Asociación Nacional de Electroquímica)
	Javier Goyena	ARKEMA
	Anarbella Hernández	ARKEMA
	Luis Francisco Núñez Van Horenbeke	SOLVAY IBERICA
	Maria Lluïsa MasPOCH Rulduá	Universidad Politécnica de Cataluña
	Esther Monfá Obach	CEMA, SA
	Carlos López Quintana	SOLVAY IBERICA
	Mikel Ballesteros	Departamento de Medio Ambiente de Gobierno Vasco
	Oscar González Sánchez	Ministerio de Medio Ambiente

PRESENTACIÓN

El Sexto Programa de Acción Comunitaria en Materia de Medio Ambiente, adoptado en julio de 2002, confirma que la aplicación y el cumplimiento más efectivos de la legislación comunitaria en materia de medio ambiente constituyen una prioridad.

Sigue por tanto, surgiendo la necesidad de dotarnos de herramientas que, partiendo del respeto al medio ambiente, concluyan el proceso de interpretación entre éste y el crecimiento económico, es decir, de crear instrumentos que pongan en práctica el Desarrollo Sostenible.

En nuestro caso, los principales instrumentos integradores dirigidos a los sectores industriales y a las Autoridades Competentes, cuyos ejes más importantes son fundamentalmente la concesión de la Autorización Ambiental Integrada (AAI) y el concepto de Mejor Técnica Disponible, son la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y los documentos de Mejores técnicas Disponible, tanto europeos –documentos BREF- como las Guías de Mejores Técnicas Disponibles en España de diversos sectores industriales.

El sistema de permisos tiene como meta garantizar que los titulares de las instalaciones adopten medidas de prevención de la contaminación, en especial mediante la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles, que no se produzca ninguna contaminación importante, que los residuos inevitables se recuperen o se eliminen de manera segura, que se utilice la energía de manera eficaz, que se tomen medidas para prevenir los accidentes y, en el caso que se produzcan, limitar sus consecuencias y que el lugar de la explotación vuelva a quedar en un estado satisfactorio tras el cese de las actividades.

Teniendo en cuenta este enfoque integrador y para ayudar a las autoridades competentes en la tarea de conceder la AAI y especificar los límites de emisión de las distintas sustancias, a los diferentes medios, que deben estar basados necesariamente en las Mejores Técnicas Disponibles, el Ministerio de Medio Ambiente, siguiendo con la continuación de la serie que inició en el 2003, publica esta **Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de DCE (Dicloroetano), CVM (Cloruro de vinilo Monómero) y PVC (Policloruro de vinilo).**

Es importante señalar y destacar la estrecha colaboración que todo el sector ha tenido en la elaboración de esta Guía y el interés mostrado en la innovación tecnológica y la mejora de procesos con el objetivo de incluir metodologías de mejora ambiental continua en su estrategia empresarial como criterios de competitividad.

Por último me gustaría destacar que los documentos de MTD en España están facilitando el paso hacia una nueva forma de compromiso de mejora del medio ambiente y desear que, de las ideas expuestas en la Guía y del diálogo común, surjan nuevas iniciativas que puedan redundar en beneficio y mejora del medio ambiente.

*Jaime Alejandro Martínez
Director General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio de Medio Ambiente*

INDICE

CAPITULO 1.- INFORMACION GENERAL DEL SECTOR.....	7
1.1.- INTRODUCCIÓN: DCE/CVM/PVC	7
1.2.- INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR EN EL MUNDO Y EN EUROPA: USOS	8
1.3.- INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR EN ESPAÑA	12
CAPITULO 2.- PROCESOS APLICADOS Y TÉCNICAS	14
2.1.- FABRICACIÓN DE DICLOROETANO Y CLORURO DE VINILO	14
2.1.1.- MATERIAS PRIMAS.....	15
2.1.2.- CLORACIÓN	16
2.1.3.- OXICLORACIÓN.....	16
2.1.4.- DEPURACIÓN DE DICLOROETANO	17
2.1.5.- PIRÓLISIS (<i>CRACKING</i>) DEL DICLOROETANO.....	18
2.1.6.- DEPURACIÓN DEL CLORURO DE VINILO	18
2.1.7.- ALMACENAMIENTO, CARGA Y DESCARGA	19
2.1.8.- UNIDADES DE PROTECCIÓN MEDIOAMBIENTAL	19
2.1.9.- INSTALACIONES Y SUSTANCIAS QUÍMICAS DE SOPORTE A LA PRODUCCIÓN.....	20
2.1.10.- ENERGÍA.....	20
2.2.- FABRICACIÓN DE LA RESINA DE POLICLORURO DE VINILO	21
2.2.1.- MATERIAS PRIMAS.....	21
2.2.2.- POLIMERIZACIÓN	23
2.2.2.1.- <i>RESINA DE SUSPENSIÓN</i>	23
2.2.2.2.- <i>RESINA DE EMULSIÓN</i>	23
2.2.3.- STRIPPING	23
2.2.4.- SECADO	24
2.2.5.- CRIBADO Y MOLIENDA	24

2.2.6.- RECUPERACIÓN DEL CLORURO DE VINILO.....	24
2.2.7.- TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL	25
2.2.7.1.- ELIMINACIÓN DEL CLORURO DE VINILO.....	25
2.2.7.2.- TRATAMIENTO DE LOS SÓLIDOS.....	25
2.2.8.- EMISIONES DIFUSAS	25
2.2.9.- PREVENCIÓN DE EMISIONES ACCIDENTALES DE CLORURO DE VINILO ...	25
2.2.10.- EQUIPOS DE PROTECCIÓN MEDIOAMBIENTAL.....	26
2.2.11.- PRODUCTO FINAL.....	26
2.2.12.- MATERIAS PRIMAS AUXILIARES.....	26
2.3.- SEGURIDAD Y SALUD.....	26
2.3.1.- ACTUACIONES DE PREVENCIÓN EN LAS INSTALACIONES	27
2.3.2.- PROTOCOLO DE VIGILANCIA SANITARIA ESPECÍFICA PARA CLORURO DE VINILO	27
CAPITULO 3.- NIVELES ACTUALES DE CONSUMO Y EMISIONES.....	29
3.1.- PRODUCCIÓN DE CLORURO DE VINILO MONÓMERO (CVM): CONSUMOS DE MATERIAS PRIMAS.	29
3. 2.- PRODUCCIÓN DE PVC: CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS.....	29
3.3.-EMISIONES	30
3.3.1 – ECVM	30
3.3.2.- ESTÁNDARES MEDIOAMBIENTALES.....	31
3.3.2.1.- PRODUCCIÓN DE DCE Y CVM.....	31
3.3.2.2.- PRODUCCIÓN DE PVC SUSPENSIÓN (S-PVC).....	32
3.3.2.3.- PRODUCCIÓN DE PVC EMULSIÓN (E-PVC).....	32
CAPITULO 4.- MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN ESPAÑA Y VALORES DE EMISION ASOCIADOS.....	33
4.1.- PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE DICLOROETANO Y CLORURO DE VINILO	33
4.1.1.- SELECCIÓN DEL PROCESO	33

4.1.2.- DISEÑO DE LA PLANTA	33
4.1.3.- TRATAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES DE LA ATMÓSFERA.....	34
4.1.4.- TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES ACUOSOS	36
4.1.4.1.- <i>PRETRATAMIENTO</i>	36
4.1.4.2.- <i>TRATAMIENTO FINAL</i>	37
4.1.5.- SUBPRODUCTOS	37
4.2.1.- PROCESO	37
4.2.2.- DISEÑO DE LA PLANTA	38
4.2.2.1.- <i>POLIMERIZACIÓN</i>	38
4.2.2.2.- <i>STRIPPING</i>	38
4.2.2.3.- <i>SECADO</i>	38
4.2.2.4.- <i>FILTRADO Y MOLIENDA</i>	38
4.2.3.- TRATAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA	39
4.2.4.- TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES ACUOSOS	39
4.2.5.- EMISIONES ASOCIADAS A LA PRODUCCIÓN DE PVC	40
CAPITULO 5.- SISTEMAS DE MEDIDA, ESTIMACIONES Y CONTROL.....	41
5.1.- VALORES LÍMITES DE EMISIÓN EN LA LEGISLACIÓN ESPAÑOLA.....	41
5.1.1.- ATMÓSFERA.....	41
5.1.2.-VERTIDOS ACUOSOS.....	43
5.1.3.- RESIDUOS.....	46
5.1.4.-PRODUCTOS.....	47
5.1.5.- REGISTROS DE EMISIONES EPER Y PRTR	47
5.1.5.1 - <i>CÁLCULO Y ESTIMACIONES DE EMISIONES ATMOSFÉRICAS</i>	51
5.2.- LEGISLACIÓN SOBRE PREVENCIÓN DE RIESGOS LABORALES QUE AFECTA AL CVM	52
5.3.- MÉTODOS DE MEDICIÓN.....	52

6.- TÉCNICAS EMERGENTES Y TÉCNICAS EN DESUSO	55
6.1.- EMERGENTES	55
6.2.- EN DESUSO.....	55
GLOSARIO	56
FUENTES BIBLIOGRÁFICAS.....	57
ANEXO I	58
 LEGISLACIÓN AMBIENTAL AUTONÓMICA APLICABLE AL SECTOR DE FABRICACIÓN DE EDC/CVM7PVC POR COMUNIDAD AUTÓNOMA.....	58

CAPITULO 1.- INFORMACION GENERAL DEL SECTOR

1.1.- INTRODUCCIÓN: DCE/CVM/PVC

El policloruro de Vinilo (PVC) es un material versátil y seguro en el mundo actual. Sus propiedades únicas hacen que sea elegido para numerosas aplicaciones. Es un material termoplástico obtenido por la polimerización del Cloruro de Vinilo Monómero $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (CVM, en el que el cloro representa el 57% en peso de su composición y el etileno el 43%) que a su vez es producido mediante la pirólisis del Dicloroetano $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (DCE).

Las materias primas utilizadas para la fabricación del DCE son el cloro y el etileno. La cloración directa y la oxiclación del etileno producen el 1-2 Dicloroetano.

Dado que el cloro se obtiene a partir de la sal y el etileno a partir del petróleo, podemos decir que las materias base para la fabricación del Policloruro de Vinilo son la Sal y el Petróleo. (Figura 1).

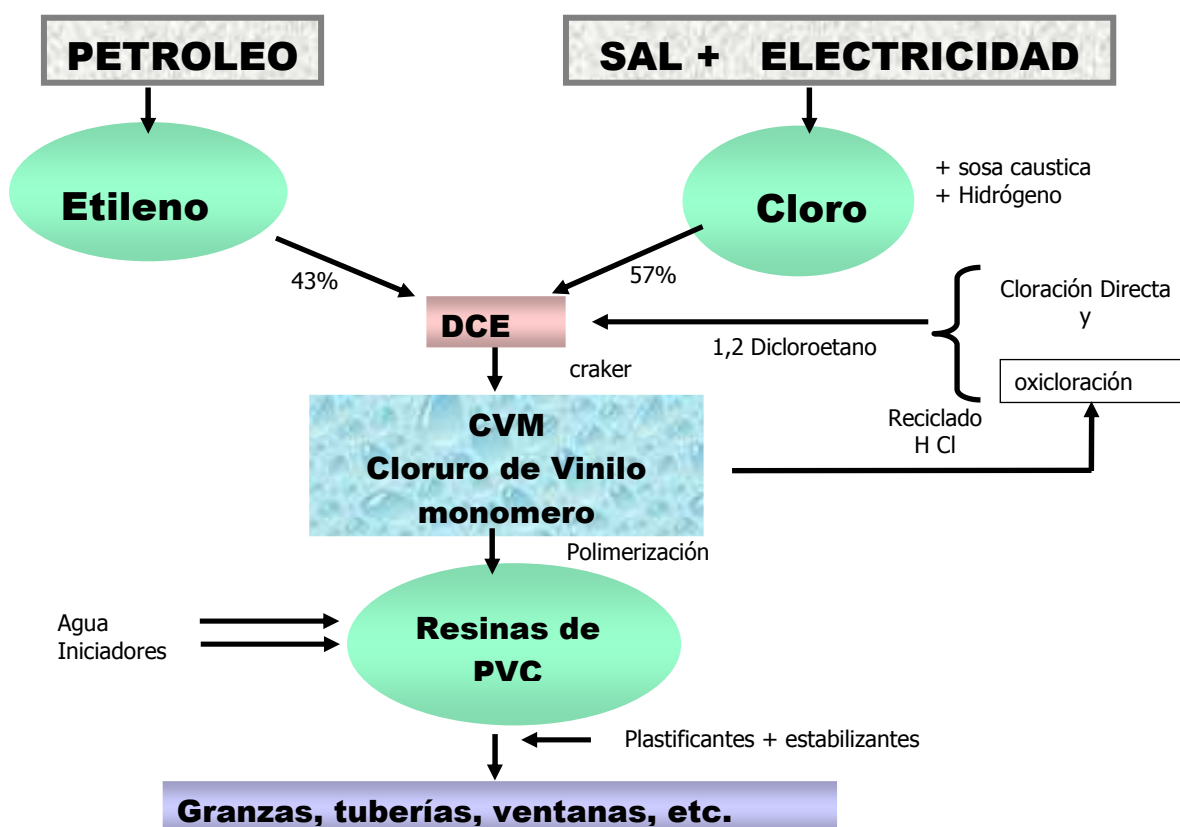
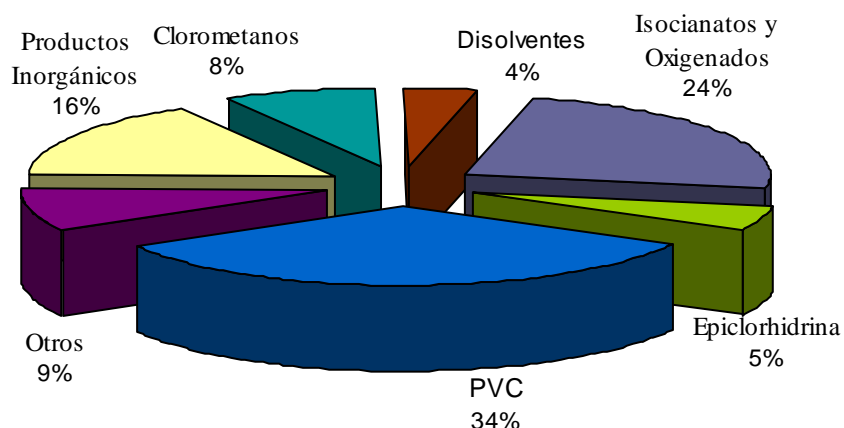


Figura 1. Esquema del proceso de producción de DCE / CVM / PVC

De la producción total de Cloro en Europa, un 34% aproximadamente es utilizada en la producción de PVC (Figura 2).



Fuente: Euro Chlor 2003

Figura 2. Distribución de los usos del cloro en Europa Occidental

Excepto una pequeña cantidad utilizada en la fabricación de etilendiamina, la práctica totalidad del DCE se emplea para fabricar CVM, el cual es a su vez utilizado casi exclusivamente (alguna pequeñísima parte se utiliza en fabricar disolventes clorados) en la fabricación de resinas de PVC.

El PVC se fabrica fundamentalmente por dos procesos: Polimerización en suspensión s-PVC y polimerización en emulsión e-PVC, la producción del PVC en masa está prácticamente en desuso.

La diferencia entre los productos obtenidos por uno u otro proceso, radica en el diferente tamaño de partículas de los mismos. Sus propiedades y aplicaciones son por tanto diferentes.

El s-PVC es el más comúnmente utilizado (aproximadamente un 87%) mientras que el e-PVC ocupa un 12-13% del mercado.

1.2.- INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR EN EL MUNDO Y EN EUROPA: USOS

La capacidad de producción de Policloruro de Vinilo en el mundo fue en 1999 de 28,9 millones de toneladas. En la tabla 1, se muestra esta capacidad por áreas geográficas.

Tabla 1. Capacidad de producción de PVC en el mundo en 1999

Región	s-PVC (Mt)	e-PVC (Mt)	PVC (Total) (Mt)
Europa del Oeste	5,3	0,8	6,1
EEUU	7,6	0,3	7,9
Asia	-	-	10,1
Europa del Este	-	-	2,2
América del Sur	-	-	1,3
Medio Oriente	-	-	0,9
África	-	-	0,4
TOTAL			28,9

Datos de capacidad en millones de toneladas (Mt)

Fuente: *Integrated Pollution Prevention and Control Best Available Techniques in the Production of Polymers. April 2005.*

En la Figura 3 adjunta puede verse el reparto de dicha capacidad de producción por regiones o áreas geográficas:

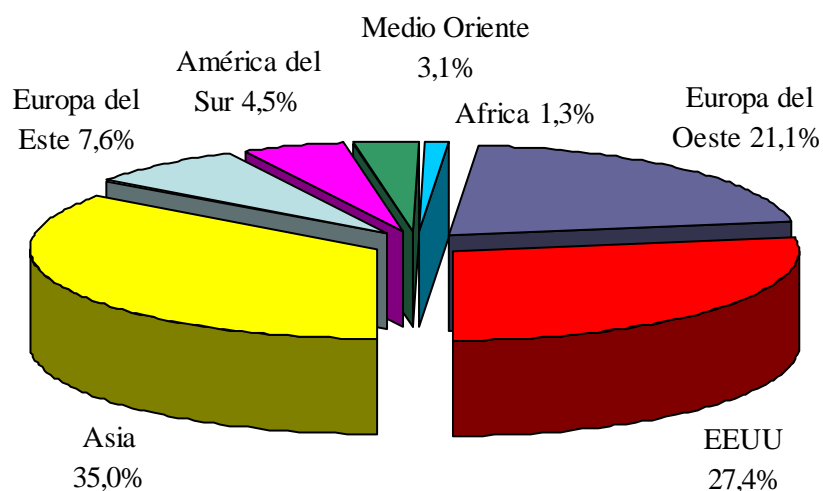


Figura 3. Capacidad de producción de PVC en el mundo en 1999

Se estima que en el 2003 la capacidad de producción mundial ascendió a 30,8 millones de toneladas manteniéndose el mismo ratio de producción por regiones.

Consumo

En lo referente al Consumo, las cifras son parecidas a las capacidades de producción aunque no coincidentes.

En la tabla 2 podemos comparar las capacidades de producción mundiales citadas anteriormente, con los consumos totales en 1999, 2001 y 2003.

Tabla 2. Comparación entre capacidad de producción y consumo de PVC

Región	Capacidad de producción s-PVC + e-PVC en 1999 (Mt)	Consumos 1999 (Mt)	Consumos 2001 (Mt)	Consumos 2003 (Mt)
Europa Occidental	6,1	5,7	5,8	5,5
EE UU	7,9	6,9	6,6	6,6
Asia	10,1	8,8	10,1	10,8
Europa del Este	2,2	0,8	1,0	1
América del Sur	1,3	1,2	1,0	1
Oriente Medio	0,9	0,9	0,9	1,6
África	0,4	0,5	0,6	
TOTAL	28,9	24,9	25,9	26,5

La tasa de utilización de las capacidades instaladas durante el periodo 1999-2003 se ha mantenido del orden del 86%, habida cuenta que la misma ha evolucionado en coherencia con el consumo, pasando la capacidad instalada de 28,9 Mt en 1999 a 30,8 Mt en 2003.

En Europa Occidental existen fábricas de producción de resinas de PVC en los siguientes países: Bélgica, Francia, Alemania, Italia, Holanda, Noruega, Portugal, España, Suecia y el Reino Unido.

El reparto aproximado de los 6,1 millones de toneladas de capacidad instalada entre dichos países aparece en la Figura 4 adjunta:

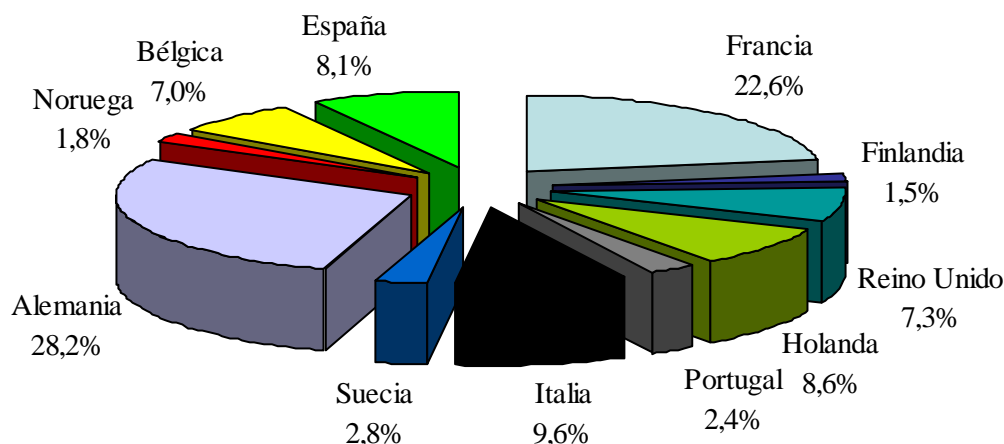


Figura 4. Distribución de las capacidades europeas de producción de PVC

En lo referente al cloruro de vinilo monómero (CVM), el 90% de los fabricantes de Europa Occidental se engloban dentro del *European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM)*.

La distribución por países de esta capacidad puede verse en la Figura 5:

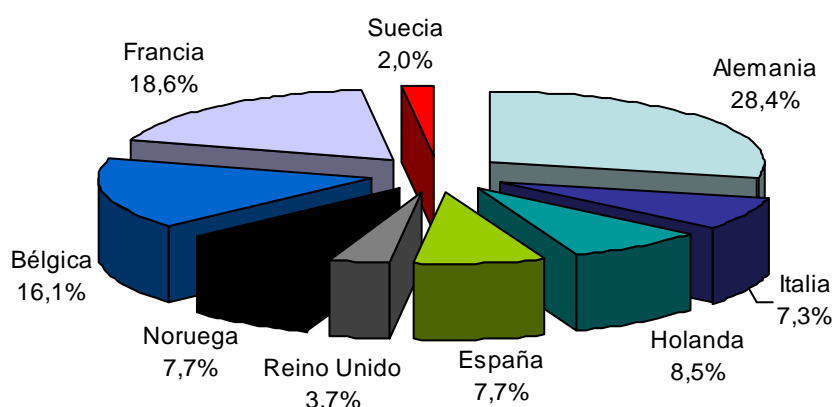


Figura 5. Distribución de las capacidades europeas de producción de CVM

Usos del PVC

El Policloruro de Vinilo PVC es el segundo plástico más usado en el mundo, después del polietileno y seguido del polipropileno.

En Europa Occidental da empleo en su conjunto a 530.000 personas (10.000 directos en la producción de resinas). La facturación total del sector fue estimada en 1999 en 73 billones de euros.

Debido a sus inherentes propiedades, su uso está extendido en todos los sectores tanto industriales como domésticos (embalaje, industria del automóvil, construcción, servicios, aplicaciones médicas, aplicaciones domésticas y de ocio, etc.).

Se trata de un producto resistente, ligero, impermeable, química y biológicamente inerte, durable y con un costo relativamente bajo para las prestaciones que ofrece.

Aproximadamente el 60% del PVC producido tiene una vida de servicio en sus aplicaciones entre 15 y 100 años; tiene beneficios medioambientales para los usos de corta vida, por ejemplo el PVC es usado en equipos médicos como es el caso de bolsas para sangre, (conservándose la misma 4 veces más tiempo que con otros materiales), consume menos energía en comparación con la fabricación de vidrio, es más ligero para el transporte y por tanto emite en su ciclo de vida menos anhídrido carbónico CO₂, lo mismo ocurre en el uso del PVC para el caso de componentes del automóvil.

El contenido en cloro de su molécula confiere al PVC un buen comportamiento en caso de incendio, siendo un material auto-extinguible que no arde salvo en caso de estar en presencia de llama continuada.

El PVC es una buena barrera para el oxígeno, la humedad y olores y tiene propiedades antibacterianas, que lo hacen muy adecuado para envases y embalajes alimentarios.

Es un material que, convenientemente aditivado, es adecuado para suelos en hospitales, escuelas, etc, por su facilidad para la limpieza y desinfección frecuentes, ya que la continuidad de su superficie permite evitar zonas mal desinfectadas (juntas de baldosas).

El PVC suspensión se utiliza en grandes cantidades en:

- Productos para la construcción (tuberías, accesorios, perfiles de ventanas, persianas, etc.)
- Productos de embalaje (botellas, films, blisters)
- Productos eléctricos y electrónicos (recubrimiento de cables, aislantes, cajas, conectores, etc).
- Productos para el hogar y ocio (muebles, utensilios, artículos deportivos, juguetes, etc.)
- Productos para usos médicos y clínicos (bolsas de transfusión sanguínea, guantes, tubos capilares, jeringuillas...)

El PVC emulsión tiene asimismo aplicaciones específicas:

- En la construcción (recubrimientos de suelos y paredes, hojas rígidas y flexibles, láminas impermeables, etc.)
- Electricidad (separadores de baterías)
- Prendas de vestir (vestidos, guantes, zapatos, imitaciones a piel, etc.)
- Artículos del hogar (muebles, maletas, etc.)
- Automóvil (salpicaderos, revestimientos, capas anti-corrosión, etc.)
- Juguetes rígidos y blandos, muñecas, etc.
- Diversos (cinturones de seguridad, tintas, etc.)

La distribución en porcentajes del uso del PVC en Europa podemos verla en la figura 6

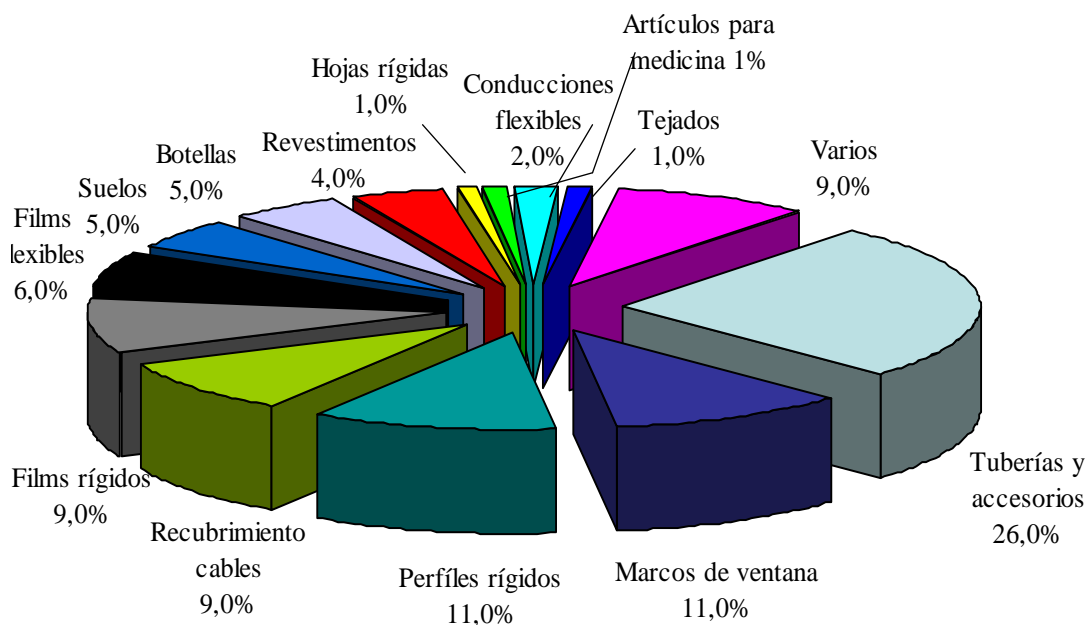


Figura 6. Principales usos del PVC en Europa

1.3.- INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR EN ESPAÑA

El sector de PVC en España tiene una importancia significativa dentro del contexto europeo. Como hemos visto anteriormente, tanto la capacidad de fabricación de CVM como de PVC representan del orden del 8% de las respectivas capacidades europeas.

Si extrapolamos asimismo los datos económicos, podemos decir que el sector da trabajo directo a unas 800 personas en la fabricación de resinas y global a unas 40.000 siendo su facturación total de unos 5.800 millones de euros.

En España existen tres empresas productoras: Ercros con centros de producción en Vila-seca, (Tarragona) y Monzón (Huesca), Arkema con centro de producción en Hernani (Guipúzcoa) y Vinilis con centro de producción en Martorell (Barcelona).

En Palos de la Frontera (Huelva) hay una fábrica de la compañía Ercros de 100.000 t de capacidad de producción de DCE.

Las capacidades de fabricación de CVM se indican en la tabla 3 y las del PVC en la tabla 4.

Tabla 3. Capacidad de producción de CVM (kt/año 2003)

Planta	CVM (kt/año)
Ercros-Vilaseca	200
Vinilis-Martorell	275
TOTAL	475

Tabla 4. Capacidad de producción de PVC (kt/ año 2003)

Planta	s-PVC (kt/año)	e-PVC (kt/año)	PVC (Total) (kt/año)
Ercros Vila-seca	130	-	130
Ercros Monzón	50	19	69
Arkema Hernani	-	35	35
Vinilis Martorell	250	-	250
TOTAL	430	54	484

En cuanto al consumo total de PVC en España fue de 537.000 t en el año 2003. Esto quiere decir que casi un 9% del total del PVC consumido en España procede de la importación.

La distribución del PVC por usos en España es algo diferente a la europea como puede verse en la Figura 7.

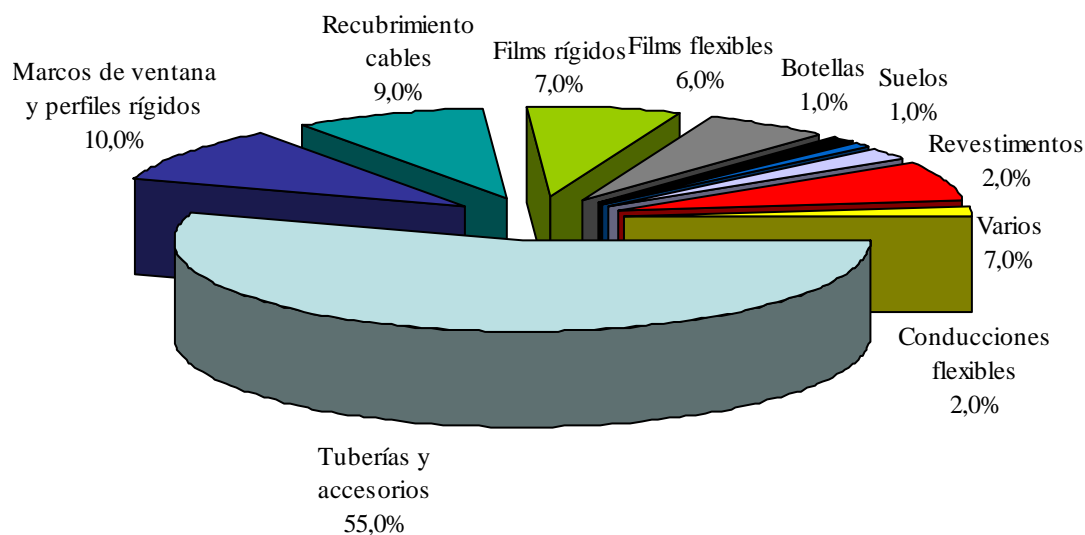


Figura 7. Principales usos del PVC en España

CAPITULO 2.- PROCESOS APLICADOS Y TÉCNICAS

2.1.- FABRICACIÓN DE DICLOROETANO Y CLORURO DE VINILO

Hasta el año 1960 el cloruro de vinilo era obtenido por hidroclicación en fase gaseosa del acetileno.

Este procedimiento ya no se utiliza en Europa y actualmente es la cloración directa del etileno, o la oxiclación con cloruro de hidrógeno y oxígeno, seguido de la pirólisis (*cracking*) del dicloroetano, el proceso habitualmente utilizado para la obtención del cloruro de vinilo.

En la pirólisis del dicloroetano se produce cloruro de hidrógeno, éste puede ser comercializado o bien reutilizado en el proceso de oxiclación.

Cuando una unidad reutiliza la totalidad del dicloroetano y del cloruro de hidrógeno en la obtención del cloruro de vinilo (y por tanto no vende al exterior ni dicloroetano, ni cloruro de hidrógeno), se dice que la unidad de producción de CVM está equilibrada (ver esquema de la figura 8).

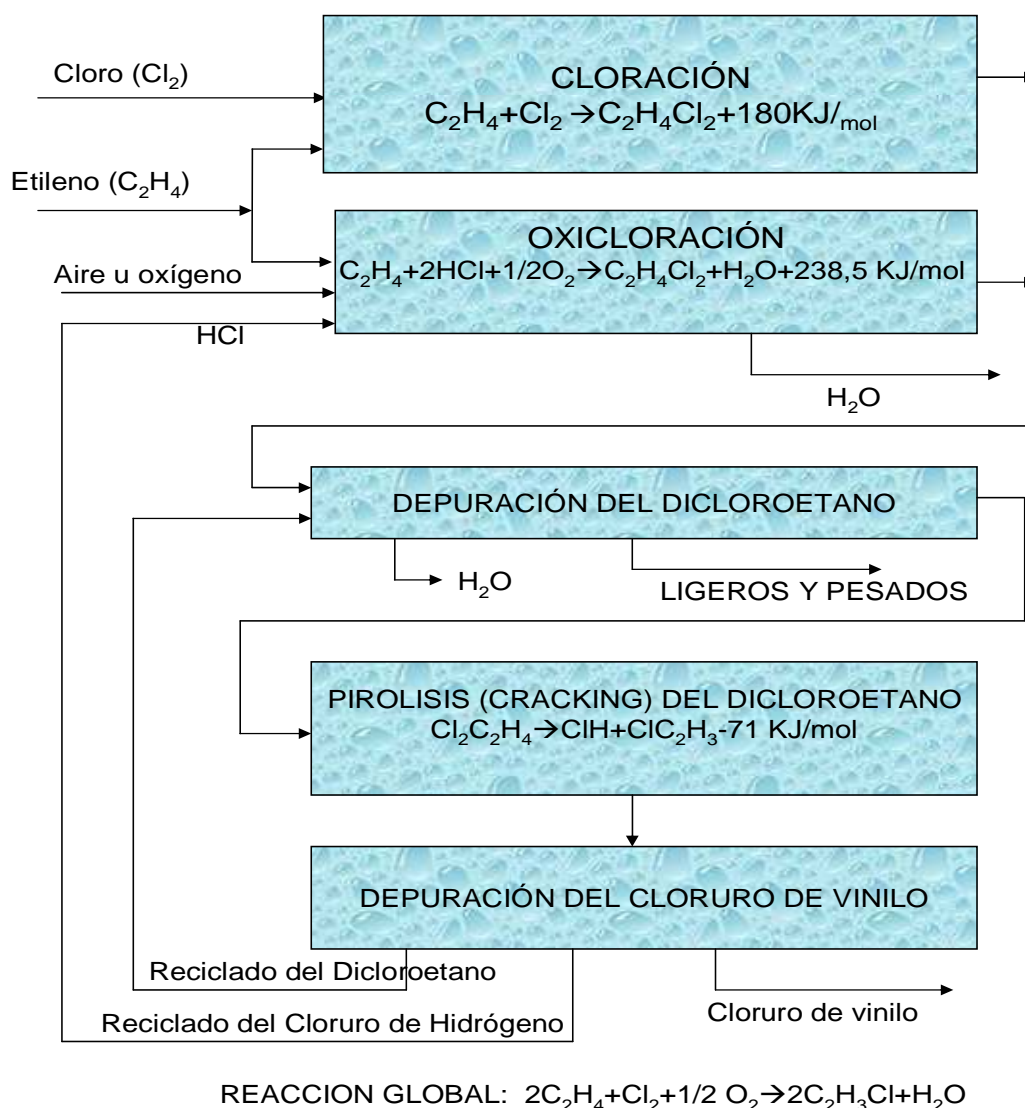
Habida cuenta que durante el proceso de pirólisis del dicloroetano, no se transforma la totalidad del mismo, el dicloroetano no transformado es recirculado al proceso de depuración junto con el dicloroetano procedente de la cloración directa y el de la oxiclación. Esto hace que la cantidad de dicloroetano a depurar sea superior al estequiométricamente necesario para obtener una tonelada de CVM.

La capacidad de depuración de dicloroetano de una planta, es uno de los valores que se toma como referencia para la evaluación de los valores de emisión de las plantas.

Asimismo, para cierto tipo de contaminantes tales como el cobre y PCDD's/F's es la capacidad de producción de dicloroetano obtenido por vía oxiclación, la referencia para la evaluación de las citadas emisiones (ver en Tabla 5 las capacidades de purificación de dicloroetano y de oxiclación de las plantas españolas).

Tabla 5. Capacidades de purificación de DCE y de oxiclación de las plantas españolas (kt/año 2003)

	Ercros Vila-seca	Ercros Palos	Vinilis Martorell
Capacidad Purificación de DCE	615	100	720
Capacidad de oxiclación	194	-	230



Figur

a 8. Esquema de producción equilibrada de dicloroetano y de cloruro de vinilo

2.1.1.- Materias primas

En una unidad equilibrada de producción de cloruro de vinilo, el etileno y el cloro son suministrados por tubería, procedente de instalaciones próximas.

El etileno procede normalmente de un *cracker* con vapor, es necesario que la presencia de propano y de propeno sea mínima al objeto de evitar la formación de cloropropanos y cloropropenos.

El cloro gas debe ser seco y libre de inertes (O₂, N₂ y CO₂), en caso contrario es necesaria una licuefacción y reevaporación posterior del cloro, para la reducción de su contenido en inertes.

El oxígeno puede ser utilizado directamente o bien puede ser reemplazado por aire, en este caso el contenido en nitrógeno aumenta considerablemente el volumen de gases residuales a tratar.

En las unidades no equilibradas tanto el cloruro de hidrógeno como el dicloroetano, pueden ser suministrados total o parcialmente del exterior. En estos casos la pureza de los mismos influye en la cantidad y calidad de las impurezas formadas durante el proceso.

2.1.2.- Cloración

La cloración directa del etileno para obtener dicloroetano es una reacción exotérmica que utiliza la fase líquida del dicloroetano como medio de reacción.

Las condiciones de operación varían entre 50 °C y 120 °C de temperatura y de uno a cinco bars (absolutos) de presión. La reacción puede tener lugar con exceso de etileno o de cloro y como catalizador se utilizan cloruros metálicos, normalmente cloruro férrico, (otros cloruros de aluminio, cobre, antimonio también pueden ser utilizados).

Los productos resultantes de la reacción son: 99% dicloroetano y menos del 1% de otros productos tales como cloruro de etilo y 1,1,2 tricloroetano. La formación de estos subproductos se puede reducir utilizando ciertos inhibidores (oxígeno, dimetilformamida).

La cloración se puede realizar a baja temperatura (menos de 70 °C), por debajo del punto de ebullición del dicloroetano. En este caso, el dicloroetano debe ser lavado (para eliminar el arrastre del catalizador) y por tanto secado (mayor consumo de energía), por el contrario el proceso es más selectivo y genera menos subproductos.

En la cloración a alta temperatura, la reacción se desarrolla a una temperatura superior al punto de ebullición del dicloroetano, e incluso mayor de 90° C. El dicloroetano se obtiene en fase gaseosa y se puede utilizar directamente en la unidad de *cracking*, aunque se generan más subproductos que en la variante precedente.

En este caso, se puede recuperar la energía del flujo de dicloroetano en fase vapor.

En ambos procesos se generan pequeñas cantidades de residuos y los venteos de gases residuales (principalmente etileno, cloro, cloruro de hidrógeno e inertes) deben ser tratados antes de su emisión a la atmósfera.

Para producir una tonelada de dicloroetano por cloración directa se requiere unos 315 kg de etileno y 800 kg de cloro. En la reacción de cloración no se produce agua.

2.1.3.- Oxiclорación

Este proceso obtiene un dicloroetano de menor riqueza, pero tiene la gran ventaja de que es un sumidero del cloruro de hidrógeno, coproducido en la obtención del cloruro de vinilo.

En el proceso de oxiclорación el cloruro de hidrógeno, el etileno y el oxígeno reaccionan en fase gaseosa a una temperatura de 220 a 250 °C y 2 a 6 bars de presión relativa. Se obtiene dicloroetano y vapor de agua.

La reacción es catalizada por una sal de cobre, es exotérmica y el calor de reacción es recuperado por intercambio térmico produciéndose vapor, que optimiza el rendimiento energético de la planta.

La reacción puede realizarse en lecho fijo o en lecho fluido. En lecho fluido la temperatura en el reactor es más uniforme y las condiciones de trabajo (presión y temperatura) son más bajas. El

correcto control de la temperatura es fundamental para minimizar la formación de subproductos no deseados.

La fuente de suministro de oxígeno puede ser el aire u oxígeno puro. Los procesos que trabajan con aire, requieren un ligero exceso de aire y etileno para asegurar la conversión del cloruro de hidrógeno. En este caso, se incrementa la formación de subproductos y el volumen de gases residuales.

En los procesos que trabajan con oxígeno puro, se precisa un mayor exceso de etileno en la alimentación, la temperatura de trabajo es más baja, se reducen la cantidad de subproductos y el volumen de gases residuales se reducen considerablemente. Sin embargo, estas ventajas deben ser ponderadas frente al coste del oxígeno.

Los productos resultantes de la reacción de oxiclорación se separan de los inertes por refrigeración, condensación y decantación.

El dicloroetano residual en los gases inertes se separa sea por oxidación catalítica, sea por oxidación a alta temperatura, recuperándose su contenido térmico y su contenido en cloro bajo la forma de ácido clorhídrico.

Después del enfriamiento brusco y la condensación de los gases procedentes de la reacción de oxiclорación, el agua y el dicloroetano (con otros organoclorados) son separados en dos fases en función de la solubilidad. Hay dos excepciones el cloral y el cloroetanol que quedan con la fase acuosa.

El proceso de oxiclорación origina los siguientes residuos que deben ser tratados adecuadamente:

- Impurezas (monocloroetano, y 1.1.2 Tricloroetano), que son extraídos del dicloroetano por destilación (ver apartado 2.1.4)
- Los venteos de gases deben ser tratados antes de su emisión a la atmósfera (sea por oxidación térmica, sea por oxidación catalítica).
- Los efluentes acuosos de la reacción obtenidos tras el enfriamiento brusco de los gases resultantes de la reacción pueden tener trazas de compuestos organoclorados y de cobre (catalizador), que serán eliminados por *stripping* con vapor y por decantación, respectivamente.
- Los efluentes acuosos de las diferentes etapas de condensación tienen trazas de compuestos organoclorados (se eliminan por *stripping*).
- El catalizador consumido se separa por decantación.

En la reacción de oxiclорación se produce Octoclorodibenzofurano y productos de la misma familia. Según datos de OSPAR procedentes de dos plantas, la formación total de dioxinas en el proceso es de 6 g/año si la oxiclорación se realiza en lecho fluido y 40 g/año si la oxiclорación se realiza en lecho fijo.

2.1.4.- Depuración de dicloroetano

- El dicloroetano a depurar proviene de las siguientes fuentes:
 - Proceso de cloración
 - Proceso de oxiclорación
 - Reciclado de la producción de cloruro de vinilo (dicloroetano no transformado en el proceso de pirólisis)

-
- Suministro exterior a la instalación
 - El proceso de depuración comprende las siguientes etapas:
 - Lavado con agua y sosa cáustica para absorber las trazas de cloruro de hidrógeno, cloro, catalizador y orgánicos solubles en agua (cloral, 2-cloroetanol).
 - Secado del azeotropo y destilación de los ligeros (productos con punto de ebullición inferior al dicloroetano) tales como cloroformo, cloruro de etilo, tetracloruro de carbono.
 - Destilación de los pesados (productos con punto de ebullición superior al dicloroetano) tales como 1,1,2-tricloroetano, y compuestos C₄.
 - El dicloroetano puro y seco es extraído de la parte superior de la columna de destilación.
 - Tratamiento (por destilación) de los ligeros y los pesados para recuperar más dicloroetano y separar agua de los ligeros.
 - Reacción de cloración para convertir en pesados aquellos ligeros que no se separan del dicloroetano por destilación.

En la etapa de depuración del dicloroetano los venteos de gases son tratados antes de su emisión a la atmósfera sea por oxidación catalítica sea por oxidación a alta temperatura.

Las aguas procedentes de la columna de secado azeotrópico son tratadas en una columna de *stripping*, donde pequeñas cantidades de ligeros y pesados son también separadas.

2.1.5.- Pirólisis (*cracking*) del dicloroetano

- La producción de cloruro de vinilo a partir del dicloroetano se realiza por la pirólisis de éste a aproximadamente 500 °C de temperatura, seguido de un enfriamiento brusco del flujo de gases, al objeto de minimizar la formación de alquitranes y pesados.
- La molécula de dicloroetano se rompe dando lugar a una molécula de cloruro de vinilo y otra de cloruro de hidrógeno. La tasa de conversión del dicloroetano varía entre 50-65%.
- El dicloroetano no transformado se retorna al proceso de depuración.
- La pureza del dicloroetano (99,5%) que alimenta la pirólisis tiene un impacto muy importante para reducir la formación de impurezas y *coke*. La humedad debe ser despreciable para evitar problemas de corrosión.
- Las emisiones de ese sector son únicamente los gases de la combustión del gas natural en los hornos de pirólisis.

2.1.6.- Depuración del cloruro de vinilo

Una vez producida la pirólisis del dicloroetano, el cloruro de hidrógeno, el cloruro de vinilo y el dicloroetano no transformado, son separados por destilación en dos etapas.

En la primera, se separa el cloruro de hidrógeno, que tras una hidrogenación (opcional) para eliminar las trazas de acetileno es reciclado como materia prima al proceso de oxiclación, lo que reduce la

formación de subproductos no deseados. La mayor parte de los subproductos volátiles son extraídos con el cloruro de hidrógeno y vuelven a la oxiclорación.

En la segunda, se separa el cloruro de vinilo del dicloroetano que es reciclado. El cloruro de vinilo líquido es enviado a los depósitos de almacenamiento.

En este proceso no hay emisiones al aire, y la neutralización del cloruro de vinilo se suele realizar con cal viva.

2.1.7.- Almacenamiento, carga y descarga

Una buena práctica en las instalaciones de almacenamiento, carga y descarga, es la disponibilidad de un sistema de detección de fugas que permita el accionamiento a distancia de las válvulas que aíslan los diferentes circuitos implicados en dichas operaciones.

Las instalaciones de producción de dicloroetano y cloruro de vinilo, incluyen las unidades de almacenamiento, carga y descarga de dicloroetano bruto, dicloroetano purificado, ligeros, pesados, cloruro de hidrógeno y cloruro de vinilo. Están diseñadas para evitar y prevenir la contaminación del suelo, aire y aguas subterráneas, como consecuencia de eventuales fugas. Son buenas prácticas las siguientes medidas:

- Las diferentes calidades de dicloroetano y subproductos clorados son almacenados en depósitos a presión atmosférica y en atmósfera de nitrógeno.
- El cloruro de vinilo se almacena en depósitos o esferas, sea bajo presión a temperatura ambiente, sea refrigerados a presión atmosférica.
- El cloruro de hidrógeno licuado se almacena en depósitos cerrados a presión y a baja temperatura.
- En las plantas de producción de dicloroetano y de cloruro de vinilo el cloro y el etileno se reciben normalmente por tubería.
- Las unidades de carga y descarga disponen de las correspondientes conexiones que permiten mantener el equilibrio en la fase gas, tanto de los depósitos de almacenamiento como de los recipientes a cargar o a descargar.

Las principales fuentes ocasionales de emisión de este sector son gaseosas y pueden tener su origen en:

- Incidente mayor
- Válvulas de seguridad
- Paros para mantenimiento
- Aislamiento de depósitos para revisión
- Toma de muestras
- Conexiones flexibles
- Fugas por bridas, cierres de bombas, prensa estopas de válvulas

2.1.8.- Unidades de Protección Medioambiental

Las plantas de producción de dicloroetano/cloruro de vinilo normalmente están equipadas con:

- *Scrubbers* de emergencia para la absorción de cloruro de hidrógeno
- Condensadores y absorbedores de venteos
- Tratamiento por oxidación catalítica o térmica de gases residuales
- Columnas de *stripping* de agua y/o *stripping* por *batch*
- Unidades de tratamiento de aguas residuales y separación de barros
- Neutralización de efluentes

Los residuos orgánicos normalmente se utilizan como materias primas para otros procesos (Ej. unidades de tricloretileno, tetracloruro de carbono y percloroetileno), otras veces se recuperan en forma de ácido clorhídrico y vapor en la propia planta, o bien son enviadas para su valorización al exterior.

2.1.9.- Instalaciones y sustancias químicas de soporte a la producción

Toda una serie de sustancias químicas e instalaciones auxiliares sirven de soporte a la producción de dicloroetano y cloruro de vinilo. A título recordatorio se pueden citar los siguientes:

- Agua para lavado del dicloroetano bruto
- Hidróxido sódico para lavado del dicloroetano bruto y el cloruro de vinilo
- Cloruro férrico como catalizador en el proceso de cloración
- Cloruro de cobre como catalizador en el proceso de oxiclорación
- Disolvente orgánico para eliminar las trazas de dicloroetano en el gas restante de la oxiclорación tras su condensación.
- Hidrógeno en la hidrogenación del acetileno
- Ácido clorhídrico
- Scrubber de abatimiento del cloruro de hidrógeno, en caso de parada repentina y sin preaviso del proceso de oxiclорación.
- Agentes antiincrustantes para hervidores
- Nitrógeno para inertización
- Aire y vapor para decoquización de los hornos
- Vapor y aire para operaciones de *stripping*
- Agua oxigenada para el tratamiento de efluentes

2.1.10.- Energía

El proceso global de producción de dicloroetano y cloruro de vinilo, consume muy poca energía. A continuación, se detallan algunas medidas que permiten optimizar el consumo energético:

- Recuperación del calor de los gases de combustión en los hornos de pirólisis
- Recuperación del calor de los gases de proceso en la pirólisis
- Producción de vapor en el sector de oxiclорación (recuperación del calor de reacción)

- En la cloración a alta temperatura recuperación del calor de reacción
- Recuperación del calor de oxidación a alta temperatura o catalítica de los venteos gaseosos
- Recuperación del calor de oxidación a alta temperatura de los componentes ligeros y los componentes pesados

2.2.- FABRICACIÓN DE LA RESINA DE POLICLORURO DE VINILO

En los esquemas de las figura 9 y 10, están representados los diagramas de fabricación de la resina de policloruro de vinilo en suspensión y de policloruro de vinilo en emulsión.

Son los dos procesos de fabricación utilizados en España. Hasta hace unos años se utilizaba asimismo el proceso de polimerización en masa pero esta tecnología ha sido abandonada.

2.2.1.- Materias Primas

La resina de policloruro de vinilo es obtenida por la polimerización del cloruro de vinilo siendo sus principales materias primas:

- Cloruro de vinilo
- Agua desmineralizada
- Iniciadores de la reacción solubles en agua en el caso de la resina emulsión y solubles en el cloruro de vinilo en el caso de la resina suspensión.
- Emulsionantes aniónicos y no aniónicos en el caso de la resina de emulsión y dispersantes en el caso de la resina de suspensión.

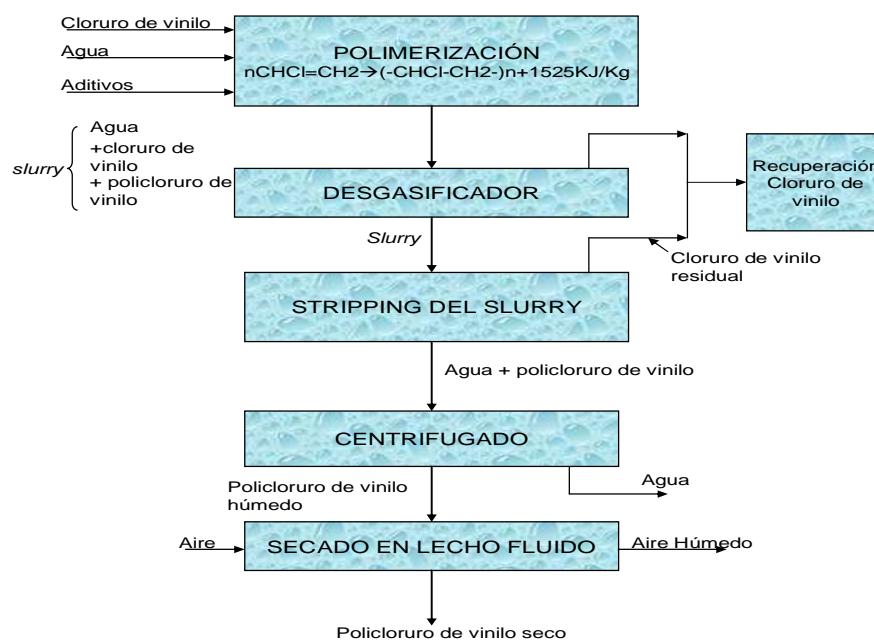


Figura 9. Esquema de fabricación de PVC en suspensión

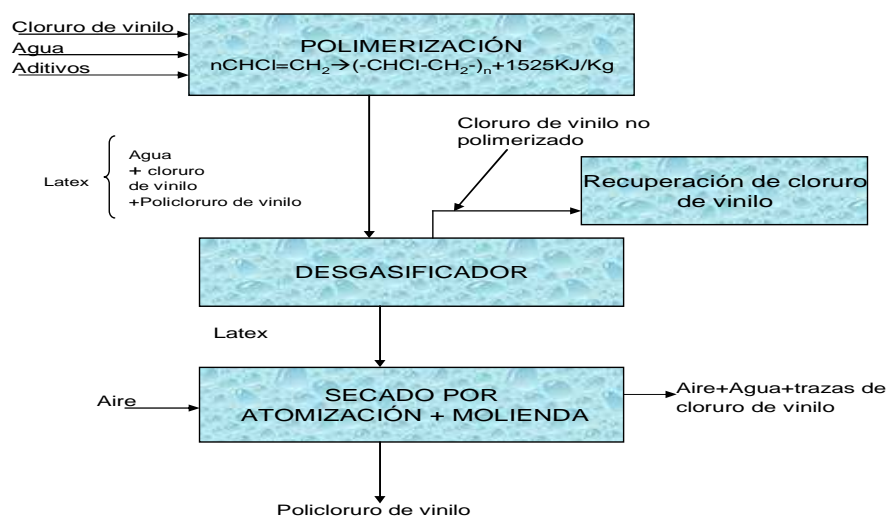


Figura 10. Esquema de fabricación de PVC en emulsión.

2.2.2.- Polimerización

La polimerización del cloruro de vinilo es una reacción exotérmica que se realiza en medio acuoso, en un reactor agitado, y con sistema de refrigeración para evacuar el calor de reacción.

Las condiciones de polimerización varían entre 4 y 12 bar de presión relativos y 35 a 70 °C de temperatura.

Los grados de conversión del cloruro de vinilo en resina de policloruro de vinilo varían entre 75 y 95%.

La reacción puede tener lugar en “*closed process*” (sin apertura del reactor tras cada polimerización) o en “*open process*”.

Una vez terminada la polimerización, el cloruro de vinilo no transformado es desgasado hacia un gasómetro y/o enviado directamente hacia una unidad de recuperación de cloruro de vinilo, para su posterior reutilización.

2.2.2.1.- Resina de suspensión

En el proceso de producción de la resina de suspensión, el cloruro de vinilo es dispersado en el agua con la ayuda de dispersantes (acetato de polivinilo hidrolizado o derivados celulósicos) y agitación. La resina es producida por lotes (*batch*).

El iniciador de la reacción (perésteres, percarbonatos, peróxidos) es soluble en el cloruro de vinilo y la polimerización se realiza en cada gota de cloruro de vinilo. El producto obtenido es una suspensión de policloruro de vinilo.

Durante el proceso de polimerización se producen incrustaciones en las paredes del reactor que podrían requerir su limpieza y, por tanto, la apertura del reactor tras cada polimerización, gracias al desarrollo de los sistemas de lavado a reactor cerrado y de los aditivos anti-incrustantes, este problema ha sido minimizado.

El tamaño medio del grano de resina obtenida varía entre 50 y 200 micras.

2.2.2.2.- Resina de emulsión

La fabricación de la resina de emulsión y microsuspensión en España se hace por lotes (*batch*) y en continuo. El cloruro de vinilo es emulsionado en el agua con la ayuda de emulsionantes (alquilsulfonatos de sodio, alquilsulfatos de sodio, etc) y agitación. El iniciador (persulfatos) es soluble en el agua.

El producto obtenido tras la polimerización es un látex en el que el tamaño de las partículas de resina oscila entre 0,1 y 3 micras.

2.2.3.- Stripping

El cloruro de vinilo residual en el látex o en la suspensión es separado de la resina de policloruro de vinilo por *stripping* (vapor, vacío) y enviado a la unidad de recuperación de cloruro de vinilo.

El *stripping* puede tener lugar en el propio reactor, en un depósito intermedio, o en una columna de *stripping* en continuo.

El vapor es condensado y se recupera el agua para el propio proceso de lavado del *stripping*, o bien se mezcla con otras aguas del proceso (nuevo *stripping*) antes de su tratamiento final previo a su evacuación.

El *slurry* o látex resultante es almacenado en un depósito intermedio.

Antes de proceder al secado, la suspensión o el látex pueden ser concentrados sea por centrifugación en el caso de la suspensión, sea por filtración en la emulsión.

Si el contenido en cloruro de vinilo del agua extraída es superior a 1 mg/l., la misma es tratada por *stripping* con vapor hasta alcanzar un contenido en cloruro de vinilo igual o inferior al citado valor.

2.2.4.- Secado

Se aplican diversas técnicas de secado basadas en la utilización del aire y del calor.

El *slurry* conteniendo la resina de suspensión, normalmente sufre una primera centrifugación y el *cake* resultante es secado posteriormente.

La centrifugación no es posible en el látex de la resina de emulsión. Normalmente, toda el agua se evapora en los secadores por atomización.

Las condiciones de realización del secado en las resinas de emulsión tienen un impacto fundamental en la morfología de los granos, y es una manera de producir diferentes calidades de resina.

2.2.5.- Cribado y molienda

Una vez secada la resina es tamizada y los granos molidos. El producto resultante es enviado a los silos para su posterior embalaje y expedición sea a granel o en sacos. En el caso de la producción de resina en emulsión la etapa de molienda es un aspecto importante que influye sobre las características reológicas del producto.

2.2.6.- Recuperación del cloruro de vinilo

La unidad de recuperación de cloruro de vinilo recibe los siguientes flujos de gases.

- Gases procedentes de los venteos de los reactores
- Gases procedentes del *stripping* del *slurry* y del látex
- Gases procedentes de los desgases de los depósitos de *slurry* y látex
- Gases procedentes de los desgases del *stripping* de las aguas de proceso y residuales

En la unidad de recuperación de cloruro de vinilo, se procede a la condensación del mismo para su posterior reutilización.

Se puede utilizar un gasómetro para modular las fluctuaciones de los diferentes flujos gaseosos.

Los gases residuales de la unidad de recuperación de cloruro de vinilo pueden ser sometidos a un nuevo tratamiento por cualquiera de las modernas tecnologías de membrana (selectivas al CVM, bien mantenidas y con unidades en serie para alcanzar alta eficacia en la reducción de emisiones de este contaminante), absorción, tamizado molecular, oxidación a alta temperatura, oxidación catalítica o adsorción o combinaciones entre ellas.

2.2.7.- Tratamiento del agua residual

2.2.7.1.- Eliminación del cloruro de vinilo

Todas las aguas residuales conteniendo cloruro de vinilo deben sufrir un tratamiento de *stripping* antes de su vertido. El cloruro de vinilo desgasado es reenviado a la unidad de recuperación.

2.2.7.2.- Tratamiento de los sólidos

Los sólidos en suspensión, básicamente resina de policloruro de vinilo, contenidos en las aguas residuales son separados sea por coagulación-decantación, sea por flotación con aire, sea por sedimentación.

El agua clara es enviada al tratamiento final (habitualmente ajuste de pH) antes de su vertido, en caso de no ser reutilizada. En ocasiones esos vertidos son tratados por un sistema biológico.

2.2.8.- Emisiones difusas

Las principales fuentes de emisiones difusas son:

- Aperturas de los reactores
- Aperturas de cualquier equipo para mantenimiento
- Pérdidas por las guardas hidráulicas de los gasómetros
- Emisiones fugitivas debidas a pérdidas de estanqueidad en bridas, bombas, etc.

Un diseño correcto de la instalación, la utilización de equipos de detección de fugas, y la adopción de sistemas de gestión medioambiental debidamente homologados (tales como ISO 14001, EMAS o equivalentes) minimizan considerablemente dichas emisiones.

2.2.9.- Prevención de emisiones accidentales de cloruro de vinilo

Una emisión accidental de cloruro de vinilo se puede producir si durante un proceso de polimerización se perdiese el control de la reacción. En este caso se puede producir una descarga a la atmósfera.

Al objeto de evitar tales incidentes, se pueden aplicar las siguientes medidas:

- Instrumentación específica para la regulación del proceso de polimerización
- Sistema eficaz de inhibición en caso de pérdida de control de la reacción
- Sistema de refrigeración de emergencia
- Potencia eléctrica de emergencia alimentando al motor del agitador
- Suficiente capacidad de recuperación de cloruro de vinilo

Asimismo, un control en continuo de la presencia de cloruro de vinilo en la atmósfera mediante cromatógrafos continuo/discontinuo instalados en áreas de trabajo es una medida preventiva frente a un fallo de los equipos.

2.2.10.- Equipos de protección medioambiental

Las siguientes instalaciones son utilizadas en la mayor parte de las plantas de resina de policloruro de vinilo:

- Columna de *stripping* de aguas residuales o unidades de *stripping* por procesos *batch*
- Tratamiento de las aguas residuales para eliminar los sólidos y barros
- Unidades de absorción, unidades de adsorción, unidades de oxidación a alta temperatura y/o catalítica para tratar los venteos procedentes de la unidad de recuperación de cloruro de vinilo, así como membranas selectivas para la separación del cloruro de vinilo

2.2.11.- Producto final

La resina de suspensión tiene una granulometría entre 50 y 200 micras. El cloruro de vinilo residual es inferior a 5 g/t de resina (habitualmente inferior a 1 g/t) para las aplicaciones generales.

Para aplicaciones médicas y alimentación el contenido residual es siempre inferior a 1 g/t de resina.

La resina de emulsión tiene una granulometría de 1 a 30 micras y el contenido en cloruro de vinilo residual es habitualmente inferior a 1 g/t de resina. (ver en sección 3.3 el acuerdo voluntario del sector)

2.2.12.- Materias primas auxiliares

- Nitrógeno para barrido e inertización
- Vapor para *stripping*, precalentamiento, purga y secado
- Aire para secado
- Agua de proceso
- Dispersantes, emulsionantes
- Inhibidores de reacción
- Iniciadores (peróxidos, perésteres)
- Antiincrustantes

2.3.- SEGURIDAD Y SALUD

El sector industrial español, productor de resinas de PVC, está adherido, desde su implantación en España en 1993, al programa voluntario internacional *Responsible Care*, denominado en nuestro país Compromiso de Progreso. Sus objetivos se corresponden con la aplicación de unos Principios Guía y de Códigos de Prácticas de Gestión para la mejora continua en aspectos de seguridad, salud y protección del medio ambiente, con periódicas evaluaciones de sus indicadores de gestión [18].

La industria del PVC, trabaja a lo largo de su cadena de producción para mejorar los impactos, sobre el medio ambiente y sobre la salud, en un marco de desarrollo sostenible.

Algunos aspectos que soportan lo anterior son:

- Todas las instalaciones españolas de producción de DCE, CVM y resinas de PVC operan sus plantas bajo la norma de Gestión de Medio Ambiente ISO 14001 y algunas de ellas disponen del Registro EMAS del Reglamento Comunitario.
- Todas las plantas aplican Sistemas de Gestión en materia de Prevención (Seguridad y Salud) y más específicamente tienen programas y metas para el Seguimiento de la Ley 31/95 de Prevención de Riesgos Laborales y legislación subsiguiente, destacando los controles ambientales y médicos para la protección frente al uso y manejo de DCE y CVM.
- En lo referente a la Prevención de Accidentes Graves en Instalaciones industriales aplica la Directiva Seveso II y su transposición mediante el R.D. 1254/99 de 16 de julio.

La producción de resinas PVC lleva consigo la polimerización del monómero CVM que tiene propiedades cancerígenas; desde hace más de 30 años la industria española ha operado con seguridad, trabajando por debajo del límite de exposición admisible para esta sustancia. Las medidas de inmisión en el exterior de las plantas de operación muestran que las emisiones están por debajo de los límites de exposición autorizados.

2.3.1.- Actuaciones de prevención en las instalaciones

- Minimización de emisiones fugitivas de CVM

Tanto en la fabricación de CVM como de PVC se aplican programas específicos de medición, con auditorias externas y con programas rigurosos de mantenimiento para la reducción de pequeñas fugas, usando determinadas sistemáticas y herramientas informáticas para el cálculo de estas emisiones que requieren técnicas específicas, usándose expertos externos para este propósito [8].

Medidas de mantenimiento para la reducción de estas fuentes de emisión son necesarias en coherencia con las mediciones que se van realizando en los diferentes puntos (bridas, bombas, conexiones, instrumentos, etc), tanto en las plantas de CVM como en las de PVC.

- Minimización de las emisiones DCE y CVM

En instalaciones integradas las plantas están dotadas tanto de unidades de *stripping* como de condensación y de reciclado de estos productos al proceso; para el caso de los venteos finales no recuperables, las modernas tecnologías de separación de membranas selectivas, se usan en conjunto con unidades de oxidación final. El ácido clorhídrico desprendido se recicla en los procesos. Las emisiones finales a la atmósfera están sujetas a los controles que requiere el cumplimiento de los Acuerdos Voluntarios del ECVM [6], [7] y de la legislación aplicable.

En plantas no integradas las plantas están dotadas tanto de unidades de stripping como de condensación y de reciclado de estos productos al proceso; para el caso de los venteos finales no recuperables, cualquiera de las modernas tecnologías de separación por membrana (selectiva al CVM), absorción, tamizado molecular, oxidación a alta temperatura, oxidación catalítica, adsorción o combinaciones de ellas suponen alternativas válidas para minimizar las emisiones de CVM.

2.3.2.- Protocolo de vigilancia sanitaria específica para cloruro de vinilo [16 y 17].

Este protocolo será de aplicación a los trabajadores de los centros de trabajo en los cuales el cloruro de vinilo monómero es fabricado, recuperado, almacenado, transportado, transformado en copolímero o utilizado de cualquier manera, y los trabajadores estén expuestos a sus efectos.

No será de aplicación a los trabajadores de centros de trabajo dedicados exclusivamente a la transformación de polímeros.

Las diferentes medidas de este protocolo están siendo desarrolladas de acuerdo a la legislación sectorial correspondiente recogida en el capítulo 5.

CAPITULO 3.- NIVELES ACTUALES DE CONSUMO Y EMISIONES

3.1.- PRODUCCIÓN DE CLORURO DE VINILO MONÓMERO (CVM): CONSUMOS DE MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas para la fabricación de DCE/CVM son, como ya hemos indicado en la introducción, el Etileno y el Cloro así como el Oxígeno, puro o del aire (en las unidades con oxiclорación) y la energía.

La cantidad de etileno consumido es del orden de 0,47 t/t CVM, aunque en la práctica esta cantidad es ligeramente superior con el fin de asegurar que todo el cloro ha reaccionado.

La cantidad de cloro consumido es variable y oscila entre 0,58 y 0,61 t/tCVM en función de que se recupere o no el cloruro de hidrógeno de las instalaciones de tratamiento de residuos líquidos y sea o no reutilizado en la oxiclорación.

El oxígeno en las unidades con oxiclорación basadas en oxígeno puro, se usa en una proporción del orden de 0,14 t/tCVM. En las unidades con oxiclорación, basadas en aire, no se utiliza oxígeno como materia prima.

El nivel de energía utilizado depende de la integración energética del complejo. Valores alcanzables son 0,2t de vapor/tCVM, 1 Mwh de gas natural/tCVM y 0,2 Mwh de electricidad/tCVM. Algunas plantas sólo utilizan vapor en la puesta en marcha de las unidades, en España el consumo global varía entre 5 y 8 GJ/t CVM, en función del grado de integración energética de la planta.

Nota: Se ha supuesto una tonelada de vapor equivale a ~ 3 GJ/t y 1 Mwh equivale a ~ 3,6 GJ/t

3. 2.- PRODUCCIÓN DE PVC: CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS.

Evidentemente la materia prima por excelencia es el Cloruro de Vinilo Monómero CVM.

La eficacia del uso de CVM depende entre otros factores de:

- La formación de grumos y costras en los reactores.
- La espuma que puede salir de los reactores durante el venteo y *stripping*.
- El funcionamiento de la instalación de recuperación.
- La estabilidad del látex si se trata de emulsión.
- La sedimentación en el tanque de almacenamiento de látex posterior al *stripping* en el caso de polimerización en emulsión.

Se utiliza *agua desmineralizada* que se carga al reactor en el proceso de polimerización. Esta agua es posteriormente eliminada por evaporación en el proceso de secado. Se utiliza también agua desmineralizada en las operaciones de limpieza de aparatos.

Los principales aditivos utilizados en la polimerización en suspensión s-PVC son los siguientes: coloides protectores, agentes surfactantes solubles en agua, controladores de acidez, catalizadores (normalmente peróxidos o perésteres) antiespumantes, etc.

En la polimerización del PVC en emulsión e-PVC, los principales aditivos son: emulsionantes aniónicos o no iónicos, iniciadores, estabilizantes antiespumantes, etc.

En lo relativo al consumo energético lo fundamental es la energía para calentar secadores y reactores así como para el proceso de *stripping*. Se estima un consumo global de 2,7 a 4,1 GJ/t PVC-s y 7,4 a 11,2 GJ/t PVC-e .

3.3.-EMISIONES

3.3.1 – ECVM

Los fabricantes europeos de DCE/CVM/PVC están agrupados en la asociación ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). Sus miembros representan el 98% de la producción de resinas de PVC de Europa Occidental. Recientemente se han incorporado a la asociación tres “*contact members*” que representan a los productores de la Europa Central [5].

Las actividades de ECVM se centran en la Protección del Hombre y del Medio Ambiente por medio de tres pilares:

- Compromiso de Progreso (*Responsible Care*)
- Compromiso con el medio ambiente
- Comunicación abierta con los *stakeholders* (terceras partes)

De acuerdo con dichos compromisos, las empresas integrantes:

- Aceptan los siguientes principios:
 - ◆ Los procesos de producción, transformación y distribución en la sociedad industrializada tienen un impacto sobre el medio ambiente. La industria del PVC no es una excepción.
 - ◆ Los *stakeholders* de la industria europea del PVC tienen derecho a conocer dicho impacto y a que el mismo, si es necesario, sea reducido de forma que se cumplan los objetivos medioambientales de calidad que se fijan en las Mejores Técnicas Disponibles (MTD's.)
 - ◆ La industria vigilará y promoverá que se establezcan y cumplan objetivos medioambientales apropiados.
 - ◆ Que las empresas miembros del ECVM compartan, mediante acuerdos bilaterales, el *know-how* (conocimiento) disponible para el adecuado control medioambiental.
- Se comprometen a:
 - ◆ Acordar prioridades para el control y mejora medioambiental:
 - Reducir voluntariamente las emisiones mediante la introducción de sistemas de control y mejoras con objetivos a corto, medio y largo plazo que logren mantener una mejora continua en el comportamiento medioambiental.
 - Invertir en el desarrollo de mejoras futuras en función de las prioridades acordadas.
 - Trabajar en grupos interempresariales, cuando sea necesario, para compartir conocimientos y mejorar los procesos y tecnologías para minimizar los impactos medioambientales, así como para mejorar las técnicas de reciclado e incineración.
 - Revisar anualmente los objetivos y las áreas futuras de actuación.

- ◆ Asegurar que el control del comportamiento medioambiental, si no es realizado por las autoridades nacionales, pueda ser revisado por una tercera parte independiente (ej. un verificador medioambiental autorizado) previo acuerdo entre ECVM y las compañías miembro.
 - ◆ Cumplir por parte de todas las compañías los criterios establecidos en la carta-compromiso de ECVM, para la producción de CVM y PVC [5,6y7].
- Actuar
- ◆ Para asegurarse de que cualquier miembro del ECVM que no cumpla los objetivos acordados para la mejora del Medio Ambiente, sea obligado a rendir cuentas.
 - ◆ Colaborando con otras industrias, ONGs, *stakeholders* y otras organizaciones interesadas, acordando con ellas agendas de trabajo para intercambiar conocimientos científicos y tecnológicos que mejoren el comportamiento medioambiental y el conocimiento mutuo de las necesidades y preocupaciones de todos.
 - ◆ ECVM de acuerdo con lo anteriormente expuesto ha publicado los valores de emisiones y vertidos que deben cumplirse por todas las industrias del sector (ver 3.3.2).
 - ◆ La industria española de DCE/CVM/PVC acepta y cumple estos compromisos y valores.

3.3.2.- Estándares Medioambientales

La información que a continuación se presenta está extraída de los acuerdos voluntarios establecidos por ECVM [5,6y7]. Representa los compromisos voluntarios adquiridos por el sector en cuanto a valores de emisión se refiere.

Todas las fábricas españolas del sector se han adherido a los mismos y cumplen con los compromisos de emisión adquiridos por el ECVM según auditorias externas realizadas a los centros de producción.

3.3.2.1.- Producción de DCE y CVM

- Valores límite de emisiones a la atmósfera

<u>Contaminante</u>	<u>Valores Límite (*)</u>
CVM	< 5 mg/Nm ³
DCE	< 5 mg/Nm ³
HCl	< 30 mg/Nm ³
Etileno (C ₂ H ₄)	< 150 mg/Nm ³
Dioxinas y Furanos	< 0,1 ng/Nm ³ (I-TEQ)(**)

(*) Normalizado a las condiciones siguientes: temperatura de 273 K, presión 101,3 kPa y 11% de oxígeno seco.

(**) Los niveles de emisión al medioambiente son actualmente insignificantes, como consecuencia de la aplicación de las nuevas técnicas desarrolladas.

➤ Valores límite en Efluentes Acuoso

<u>Contaminante</u>	<u>Valores Límite (*)</u>
DCE	< 5 g/t capacidad purificación DCE
Cobre	< 1 g/t capacidad de oxiclación
Dioxinas y Furanos	< 1 µg/t capacidad de oxiclación (I-TEQ)

3.3.2.2.- Producción de PVC suspensión (s-PVC)

<u>Contaminante</u>	<u>Valores Límite</u>
Emisión total de CVM al aire (*)	< 100 g/t de s-PVC (**)
Emisión de CVM en el efluente acuoso	< 1g/m ³ de efluente y 5 g/t s-PVC (OSPAR)
Contenido de CVM en el producto final:	
- Producto para uso general	< 5g/t s-PVC
- Producto para aplicaciones médicas/alimentación	< 1g/t s-PVC

(*) Debemos señalar aquí que el límite fijado por la Comisión OSPAR es de 80 g/t PVC aunque no incluye emisiones difusas.

(**) El límite de 100 g/t de s-PVC de CVM incluye emisiones difusas.

3.3.2.3.- Producción de PVC emulsión (e-PVC)

<u>Contaminante</u>	<u>Valores Límite</u>
Emisión total de CVM al aire	< 1000 g/t de e-PVC
Emisión de CVM en el efluente acuoso:	
a) si se trata de una planta sólo de e-PVC	< 1g/m ³ de efluente y < 10g/t de e-PVC
b) si se trata de una planta común para e-PVC y s-PVC	< 1g/m ³ de efluente ó bien < 5g/ t de PVC total
Concentración de CVM en el producto final (uso normal)	< 1g/ t de e-PVC

CAPITULO 4.- MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN ESPAÑA Y VALORES DE EMISION ASOCIADOS

4.1.- PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE DICLOROETANO Y CLORURO DE VINILO

Con carácter general sistemas de gestión integrados en la operación de las plantas reducen el riesgo que conlleva el funcionamiento de las mismas. A título de ejemplo podemos citar los siguientes sistemas:

- medioambiente (ISO 14001, EMAS o similares)
- seguridad (ISRS, OHSAS 18001, sistemas de prevención de riesgos de accidentes graves, o similares)
- calidad (ISO 9001 o similares)

4.1.1.- Selección del Proceso

- La mejor técnica disponible para la producción de dicloroetano y cloruro de vinilo es la vía de la cloración del etileno.
- Esta cloración puede ser realizada por cloración directa o por oxiclación. La técnica a seguir viene impuesta por una producción equilibrada del dicloroetano y el cloruro de vinilo teniendo en cuenta las materias primas disponibles (cloro, cloruro de hidrógeno, etileno y dicloroetano).

Normalmente existirán los dos procesos de cloración y oxiclación para equilibrar el balance.

- La cloración directa, sea a baja o a alta temperatura, es considerada MTD.
- La oxiclación con oxígeno puro es considerada MTD para las instalaciones nuevas, si existe una fuente de oxígeno económicamente asequible. La utilización del aire puede ser asimismo admitida, a condición de que las emisiones finales sean del mismo orden de magnitud.

Para las instalaciones existentes que funcionan con aire su cambio a oxígeno puro puede ser justificable si es económicamente viable.

Tanto el reactor de oxiclación en lecho fluido como en lecho fijo son considerados MTD.

4.1.2.- Diseño de la planta

- Conexión de los venteos (ver 4.1.3): si el caudal de emisión de organoclorados es superior es superior a 0,025 kg/h y/o el de etileno es superior a 2 kg/h, la conexión de los venteos a un sistema de recuperación o tratamiento de gases es considerada MTD, si los venteos a conectar tienen unas concentraciones que exceden los siguientes valores:

-

Cloruro de vinilo	5 mg/Nm ³
Dicloroetano	5 mg/ Nm ³
Etileno	150 mg/ Nm ³
Cloruro de hidrógeno	30 mg/ Nm ³
Cloro	5 mg/ Nm ³
Dioxinas (I-TEQ)	0,1 ng/ Nm ³

- Depósitos de almacenamiento (ver 2.1.7.): las instalaciones de almacenamiento y de carga y descarga para que sean consideradas MTD requieren que:
 - Los desgases de los depósitos estén conectados a las unidades de oxidación a alta temperatura o catalítica.
 - Las instalaciones de carga y descarga de cloruro de vinilo, dicloroetano, ligeros y pesados en camiones, vagones o barcos estén equipados de sistemas de retorno de los vapores sobre los propios depósitos de almacenamiento.
 - Dispongan de un sistema de detección de fugas adecuado.
- Reducción de la formación de subproductos: MTD para reducción de subproductos organoclorados es el uso de técnicas tales como:
 - Hidrogenación del acetileno presente en cloruro de hidrógeno producido en la pirólisis y reciclado a la unidad de oxiclорación.
 - Reciclado total de las materias primas y productos intermedios.
 - Uso de quemadores de llama plana en los hornos del *cracking* (pirólisis) para evitar la formación de puntos calientes en las paredes de los tubos.
- Recuperación de calor en los hornos de pirólisis: la recuperación del calor de los gases del proceso en el *cracking* mediante el recalentamiento del dicloroetano que alimenta los hornos o la producción de vapor.
- Ambas alternativas reducen las emisiones globales de CO₂ y NO_x de la planta.

4.1.3.- Tratamiento de los contaminantes de la atmósfera

- Recuperación

La recuperación del etileno, dicloroetano, cloruro de vinilo y compuestos organoclorados, mediante una de las técnicas siguientes, es considerada MTD:

- Reciclado directo al proceso
- Enfriamiento y condensación
- Absorción en disolventes seguido de un *stripping*
- Adsorción sobre sólidos seguido de una desorción

Estas técnicas son MTD aplicables a las siguientes fuentes de venteo.

- Reactor de cloración directa
- Reactor de oxiclорación
- Columnas de secado y destilación de subproductos, incluidas las fracciones ligeras y pesadas
- Columnas de separación de cloruro de vinilo y dicloroetano

- Bombas de vacío
- Sistemas de muestreo
- Depósitos y tuberías de dicloroetano, cloruro de vinilo y subproductos
- Sistema de recogida de agua contaminada y del sistema de tratamiento

- Tratamiento

MTD es el uso de técnicas de oxidación a alta temperatura o catalítica para reducir las concentraciones de etileno y organoclorados en las emisiones gaseosas, y recuperar su energía en forma de vapor.

Las condiciones de oxidación serán las siguientes:

- Si el contenido en compuestos orgánicos volátiles clorados es de unos cientos de ppm, la oxidación catalítica se realizaría a 500-600 °C.
- Si el contenido en compuestos orgánicos volátiles clorados es de miles de ppm, la oxidación a alta temperatura se hará a más de 750 °C seguido de un enfriamiento brusco (quench), al objeto de evitar la reformación de PCDD's/F's.

Si tras el tratamiento el contenido en PCDD's fuese elevado, se puede aplicar una posterior adsorción sobre carbón activo.

El cloruro de hidrógeno formado en el proceso de oxidación puede ser recuperado mediante una absorción en agua recuperando así el ácido clorhídrico, y una neutralización de los gases residuales con una solución alcalina.

Los valores de emisión alcanzables son:

Dicloroetano+cloruro de vinilo	<1mg/Nm ³
PCDD's/F's (I-TEQ)	<0,1 ng/ Nm ³
HCl (fuentes puntuales)	<10 mg/ Nm ³

- Emisiones fugitivas

Aplicando las medidas indicadas en el párrafo (2.3.1) los valores alcanzables son:

Organoclorados volátiles	<5 Kg/h
Dicloroetano en la atmósfera de trabajo	<2 ppm (8mg/ Nm ³)
Cloruro de vinilo en la atmósfera de trabajo	<1 ppm (2,6 mg/ Nm ³)

- Medida

El sistema de medida considerado MTD es:

- Para las emisiones puntuales la medida en continuo del oxígeno y el monóxido de carbono tanto para la oxidación catalítica como la oxidación térmica a alta temperatura.

En lo que concierne a la medida de las emisiones de etileno, cloruro de vinilo, dicloroetano, cloro y cloruro de hidrógeno, cada planta fijará una frecuencia de muestreo que le permita garantizar la conformidad con los límites de emisión establecidos para dichos productos.

En el caso de las dioxinas, la frecuencia será como mínimo de una vez al año.

- Para el ambiente de trabajo:
 - Medida continua en diferentes puntos de la planta del cloruro de vinilo y del dicloroetano
 - Verificación aleatoria con instrumentos manuales del cloruro de vinilo y del dicloroetano
 - Detectores personales de la dosis de cloruro de vinilo

4.1.4.- Tratamiento de los efluentes acuosos

Para que una instalación sea considerada acorde con la MTD, los siguientes efluentes deben ser depurados:

- Agua de reacción del proceso de oxiclорación
- Agua de lavado y condensados provenientes del proceso de depuración del dicloroetano
- Condensados varios
- Agua de los cierres de las bombas centrífugas y máquinas de vacío
- Aguas de lavado y limpieza de las instalaciones en las que se realicen operaciones de mantenimiento
- Agua extraída de los depósitos de almacenamiento de dicloroetano húmedo y fracciones de ligeros y pesados.

Todos estos efluentes pueden ser tratados en dos etapas:

4.1.4.1.- Pretratamiento

Es considerada MTD las siguientes líneas de tratamiento:

- Los compuestos volátiles organoclorados (dicloroetano, cloruro de vinilo, tetracloruro de carbono, cloroformo), son extraídos de las aguas por *stripping* con vapor, o aire caliente, hasta alcanzar en el efluente una concentración residual inferior a 1 mg/l.
- Los compuestos extraídos previa condensación son enviados a una unidad de oxidación térmica o catalítica para su eliminación.
- Los compuestos organoclorados no volátiles que están adsorbidos en los sólidos en suspensión son eliminados por floculación, decantación y filtración.
- La precipitación del cobre se consigue en medio alcalino, seguido de una precipitación y separación por decantación. El nivel residual en organoclorados del agua tiene que ser inferior a 1 mg/l.

4.1.4.2.- Tratamiento final

Los efluentes salientes del pretratamiento, si lo necesitan, son tratados biológicamente (MTD) y las calidades del agua alcanzables son las siguientes (depende del régimen de equilibrio de las producciones de dicloroetano por cloración directa u oxiclорación).

- Organoclorados totales: de 2 a 1 mg/l (menos de 0,7 gr/t de capacidad de depuración de dicloroetano).
- Cobre total: 1 mg/l
- PCDD's/F's (I-TEQ): 0,1 a 0,5 nanogramos/litro (1 microgramo/t de capacidad de dicloroetano por oxiclорación).
- Demanda química de oxígeno: 125 a 250 mg/l.

4.1.5.- Subproductos

El principal objetivo de una instalación MTD es minimizar la producción de residuos organoclorados y aquellos que se generen reutilizarlos sea como materia prima (en el propio u otros procesos) o, cuando esto no es posible, oxidarlos a alta temperatura (con recuperación de energía y reutilización del ácido clorhídrico). En este último caso, la unidad de oxidación a alta temperatura será diseñada, conforme a la Directiva 2000/76/EC, en función de su contenido en organoclorados (si el contenido es inferior a 1000 mg/kg de materia seca, la disposición en vertedero se suele aplicar).

4.2.- PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE RESINA DE POLICLORURO DE VINILO

Con carácter general sistemas de gestión integrados en la operación de las plantas reducen el riesgo que conlleva el funcionamiento de las mismas. A título de ejemplo podemos citar los siguientes sistemas:

- medioambiente (ISO 14001, EMAS o similares)
- seguridad (ISRS, OHSAS 18001, sistemas de prevención de riesgos de accidentes graves, o similares)
- calidad (ISO 9001 o similares)

4.2.1.- Proceso

- Instalaciones nuevas

Para la producción de resina de suspensión el sistema “*closed process*” es la tecnología MTD.

Para la producción de resina de emulsión, el “*closed process*” es también la tecnología MTD, si bien es cierto que, en algunas calidades de resina, el “*open process*” puede ser apropiado habida cuenta las pequeñas series de fabricación de las mismas (aplicaciones especiales, ensayos de investigación y desarrollo, ...), cumpliendo siempre con los mismos límites de emisión establecidos.

- Instalaciones existentes

Tanto en la producción de resina de suspensión como de emulsión, el sistema de vaciado y purga de vapor o gas de cloruro de vinilo, debe estar equipado de forma que el reactor esté cerrado durante su realización, estas operaciones tienen lugar antes de proceder a la apertura del reactor.

4.2.2.- Diseño de la Planta

4.2.2.1.- Polimerización

Es MTD utilizar una o más de las siguientes técnicas:

- Despresurización del reactor mediante desgase hacia la unidad de recuperación de cloruro de vinilo.
- Reducción de la frecuencia de apertura de reactores
- Vaciado del líquido restante en el reactor hacia depósitos cerrados.
- Enjuague y lavado del reactor con agua.
- Vaciado del agua hacia el sistema de *stripping*
- Introducción de vapor o “barrido” con gas inerte para arrastrar las trazas de cloruro de vinilo hacia la unidad de reciclado.

4.2.2.2.- Stripping

En la producción de la resina de suspensión el *stripping* del *slurry* puede realizarse en el propio reactor, en cuyo caso la capacidad de producción de la instalación disminuye, o bien en un sistema de *stripping* externo, los contenidos en cloruro de vinilo residual en el agua del *slurry* tienen que ser inferiores a 20 mg/kg de resina.

En el caso de la resina de emulsión los valores alcanzables en el látex varían en función del tipo de resina, entre 100 y 1500 mg/kg de resina.

Caso de no alcanzarse estos valores sería necesario una prolongación del tratamiento de *stripping* o un nuevo stripper exterior.

4.2.2.3.- Secado

Las instalaciones de secado utilizadas habitualmente son en lecho fluido para la producción de resina en suspensión y por atomización para la producción de resina en emulsión. Ambas instalaciones utilizan grandes cantidades de aire para el secado del *slurry* y el látex (de 20.000 a 50.000 Nm³/h).

En el caso del secado de la resina de suspensión, el aire efluente pasa a través de ciclones y el contenido en cloruro de vinilo de la resina tiene que ser inferior a 5 mg/kg, y en las calidades para usos médicos y para alimentación inferior a 1 mg/kg.

En el caso del secado de la resina de emulsión, el aire efluente es filtrado por un filtro de mangas, y el contenido en cloruro de vinilo es habitualmente inferior a 1 g/t de resina (ver sección 3.3)

4.2.2.4.- Filtrado y molienda

No se producen emisiones significativas en esta área. Las emisiones de polvo pueden ser minimizadas mediante la utilización de filtros de mangas. Los filtros de mangas se obturan fácilmente, por tanto, en su manual de operación debe constar una revisión periódica.

4.2.3.- Tratamiento de los contaminantes a la atmósfera

- Recuperación de cloruro de vinilo

La eficacia del sistema viene impuesto por el adecuado diseño de la fase de condensación combinada con el tratamiento de los gases residuales, sea mediante filtración por membranas selectivas al CVM (ver punto 2.2.6), sea procesos de absorción, sea procesos de oxidación a alta temperatura, sea procesos de oxidación catalítica, sea por adsorción o combinaciones entre ellas.

La eficiencia del proceso de condensación está ligado al número de etapas empleadas y a las condiciones de temperatura y presión alcanzadas.

- Emisiones fugitivas

Pueden ser minimizadas utilizando:

- Válvulas de fuelle o de doble cierre, de doble macho o equivalentes
- Bombas de doble cierre, magnéticas o de rotor sumergido
- Prevención de emisiones accidentales de cloruro de vinilo (ver 2.2.9.)

Una emisión accidental de cloruro de vinilo se podría producir en caso de pérdida de control de la reacción de polimerización.

En caso de que esto se produjera, es necesario que el cloruro de vinilo pueda ser venteado adecuadamente o enviado hacia un gasómetro.

Las siguientes medidas evitarían este tipo de accidentes:

- Control automatizado de la alimentación de las materias primas al reactor así como de las condiciones de operación
- Disponibilidad de energía auxiliar para el accionamiento de los agitadores
- Capacidad de refrigeración auxiliar
- Sistema auxiliar para proceder al desgase del cloruro de vinilo sobre la unidad de recuperación
- Sistema auxiliar para proceder a la inhibición química de la reacción

La planta estará equipada con:

- Agitadores: Doble cierre con fluido de sellado, o de accionamiento magnético o de rotor sumergido.
- Bridas: Reducir al máximo y utilizar empaquetaduras apropiadas (por ejemplo PTFE o equivalentes)

4.2.4.- Tratamiento de los efluentes acuosos

Se consideran MTDs los siguientes sistemas de tratamiento de aguas: *stripping* y posterior floculación decantación o sistema biológico.

4.2.5.- Emisiones asociadas a la producción de PVC

En la tabla 6 se indican los valores de emisiones alcanzables aplicando las MTD's en los procesos de fabricación de s- PVC y e- PVC.

Tabla 6. MTD. Emisiones asociadas a la producción de PVC.

PVC	Unidades por tonelada de PVC	BAT AEL s-PVC	BAT AEL e-PVC
Emisión al aire			
Total CVM	g	18-72 (1)	160-700 (2)
Partículas PVC	g	10-50	50-200
Emisión al agua			
CVM al agua (3)	g	0.3-1.8	1-8
DQO (4)	g	50-480	
SS		10 ppm	
Residuos			
Residuos Peligrosos (5)	g	10-55	25-75

(1) Para plantas de s-PVC con capacidades superiores a 150.000 t/a o con al menos el 50 % de su producción fabricada con reactores de polimerización de tamaño superior a 100 m³ de volumen nominal el rango es de 18-45 g/t habida cuenta de que a semejantes MTDs su emisión específica es menor.

(2) Para producciones cuyo Mix promedio anual presente un máximo del 10 % de resinas de alta viscosidad y la fabricación en campañas con una duración media de al menos 1 mes sin cambiar de tipo de producto fabricado, siempre aplicando las mismas MTDs, el rango alcanzable sería de 100-500 g/t.

Se entiende por resinas de alta viscosidad:

A) Aquellas cuya Viscosidad Brookfield es superior a 10.000 cps. Este valor corresponde a un plastisol con un contenido mínimo del 37,5% de plastificante (PCR100-60) y medido después de dos horas de reposo con un viscosímetro a 50 rpm y un Spindler del número 6.

B) Aquellas cuya Viscosidad Brookfield es superior a 15.000 cps. Este valor corresponde a un plastisol con un contenido mínimo del 50% de plastificante (PCR100-100) y medido después de 24 horas de reposo con un viscosímetro a 20 rpm y un Spindler del número 7.

(3) Antes de tratamiento de aguas y después de stripping

(4) En el efluente final

(5) Residuo con un contenido de CVM > 0.1%

CAPITULO 5.- SISTEMAS DE MEDIDA, ESTIMACIONES Y CONTROL

5.1.- VALORES LÍMITES DE EMISIÓN EN LA LEGISLACIÓN ESPAÑOLA

Según la ley 16/2002 de 1 de julio de prevención y control integrado por la que se transpone la directiva al ordenamiento jurídico español se considera que la industria química y en concreto al industria de fabricación de materias plásticas de base esta sometida a la obtención de Autorización Ambiental Integrada.

La Autorización Ambiental Integrada es una resolución del órgano competente de la CCAA en la que se ubique la instalación en relación a la protección ambiental exigible. Las comunidades autónomas pueden promulgar su propia legislación en materia de medio ambiente al respecto. (Ver anexo)

Para la fijación de valores limite de emisión en una Autorización Ambiental Integrada se deben tener en cuenta de acuerdo al artículo 7 de la Ley 16/2002:

- Las mejores técnicas disponibles
- Las características técnicas de la instalación
- La naturaleza de las emisiones y su potencial traslado de un medio a otro
- Los planes nacionales aprobados para dar cumplimiento a la normativa comunitario o tratados internacionales
- La incidencia de las emisiones en la salud humana potencialmente afectada y en las condiciones generales de la sanidad animal
- Los valores limite de emisión fijados en su caso por la normativa en vigor en la fecha de la autorización. Estos valores deben tenerse en cuenta como punto de partida para ser respetados y mejorados.

5.1.1.- Atmósfera

El Decreto 833/1975 de 6 de febrero por el que se desarrolla la Ley 38/72 de 22 de diciembre de Protección del Medio Ambiente Atmosférico establece solo, de los parámetros característicos, valores para el Cloruro de Hidrógeno dentro del capítulo de Actividades Industriales Diversas, fijando un límite de emisión de HCl de 460 mg/Nm³, muy superior al que está fijado por el ECVM en 30 mg/Nm³.

Otras emisiones se corresponden con límites de emisiones de focos puntuales en instalaciones auxiliares como son los parámetros de CO (500 mg/Nm³), NOx (300 mg/Nm³) y Partículas sólidas (150 mg/Nm³).

Dentro del marco del convenio para la prevención de la contaminación marina del Atlántico Nordeste del que España es parte, se establecen valores limites de emisión y mejores técnicas disponibles para la reducción y eliminación de vertidos directos al mar, vertidos líquidos a las cuencas hidrográficas del Atlántico y todas las emisiones atmosféricas que pueden llegar también al mar. En concreto los preceptos que conciernen al sector de producción EDC/CVM/PVC se encuentra publicadas en el Boletín Oficial del Estado [1]. Debemos tener en cuenta que OSPAR establece valores límite para fuentes puntuales de emisión.

Son de aplicación las Decisiones 98/4 sobre valores límite de emisión en la producción de cloruro de vinilo incluida la producción de dicloroetano y 98/5 sobre valores límite de emisión en el sector de cloruro de vinilo, aplicables a la producción de s-PVC de la OSPAR *Commission*, aprobadas en la Reunión Ministerial en Sintra 1998 y cuyos límites se muestran en la tabla 7 y 8.

**Tabla 7. DCE /CVM Valores límite acordados por OSPAR.
Emisiones a la ATMÓSFERA**

Sustancia	Decisión 98/4 DCE y CVM (*)	
	DCE/CVM (**)	DCE (Planta individual)
CVM	5 (mg/Nm ³)	--
DCE	5 (mg/Nm ³)	5 (mg/Nm ³)
Dioxinas	0,1 (ng/Nm ³) I-TEQ	0,1 (ng/Nm ³) I-TEQ
HCl	30 (mg/Nm ³)	30 (mg/Nm ³)

(*) Entrada en vigor 1 de enero de 2006.

(**) Normalizado a las condiciones siguientes: temperatura de 273 K, presión 101,3 kPa y 11% de oxígeno seco.

**Tabla 8. s-PVC Valores límite acordados por OSPAR.
Emisiones a la ATMÓSFERA**

Sustancia	Decisión 98/5 s-PVC (*)
	PVC producido (g/t PVC)
CVM	80 (**)

(*) Entrada en vigor 1 de Enero 2003

(* *) No incluye las emisiones fugitivas

En el caso de las plantas de fabricación de PVC en emulsión el convenio establece la recomendación 2000/3 que es de menor estatus jurídico que la decisión pero que plantea los siguientes valores límite de emisión atmosférica.

**Tabla 9.e- PVC Valores límite acordados por OSPAR.
Emisiones a la ATMOSFERA**

Tipo de planta	Recomendación 2000/3 e-PVC
Existente	900g VCM por tonelada de e-PVC producido
Nueva	500g VCM por tonelada de e-PVC producido

La Decisión 98/4 se aplica para emisiones a la Atmósfera a partir de 1 de enero de 2006 de plantas DCE y CVM de Vila-seca, Martorell y DCE de Palos de la Frontera.

La Decisión 98/5 de OSPAR se aplica para las Plantas de s-PVC, para emisiones a la Atmósfera, en Vila-seca, Martorell y Monzón.

5.1.2.-Vertidos Acuicos

Según el artículo 19 de la ley 16/2002 en los supuestos en los que la actividad sometida a Autorización Ambiental Integrada (AAI) precisa, de acuerdo con la legislación de aguas, Autorización de Vertido a dominio público hidráulico de cuencas intercomunitarias, el organismo de cuenca competente deberá emitir un informe sobre la admisibilidad del vertido y en su caso determinar las características del mismo y las medidas correctoras a adoptar, con el fin de que se preserve el estado de las aguas. Este informe tiene carácter preceptivo y vinculante, de tal modo que si éste considerase que el vertido es inadmisibles, consecuentemente impediría el otorgamiento de la AAI.

En lo referente a los límites de vertido de aguas residuales, hay que tener en cuenta si el vertido se realiza de forma directa o indirecta a cuenca intercomunitaria o intracomunitaria o bien se vierte de forma directa o indirecta al medio marino.

En el caso de vertidos directos a mar e indirectos de todo tipo la autorización la expide la CCAA o la autoridad local competente y el vertido está regulado por los distintos ordenamientos jurídicos autonómicos o municipales. (Ver Anexo I).

En la tabla 10 se indica la cuenca a la que van a parar los vertidos de las plantas españolas, indicando además el producto fabricado en cada caso.

Tabla 10. Cuencas receptoras de los vertidos de las plantas españolas.

Producto	Localidad Planta	Cuenca Mediterránea	Cuenca Atlántica	Mar	Cauce Continental
DCE	Martorell	X	--	X Indirecto	--
	Vila-seca	X	--	X Indirecto	--
	Palos	--	X	X Indirecto	--
CVM	Martorell	X	--	X Indirecto	--
	Vila-seca	X	--	X Indirecto	--
s-PVC	Martorell	X	--	X	--
	Vila-seca	X	--	X	--
	Monzón	X	--	--	X Directo
e-PVC	Monzón	X	--	--	X Directo
	Hernani	--	X	X Indirecto	--

Son vertidos directos la emisión directa de contaminantes, con o sin tratamiento previo, a las aguas superficiales, subterráneas o marinas o a cualquier otro elemento del dominio público hidráulico. Son vertidos indirectos los realizados, con o sin tratamiento previo, a cualquier elemento del dominio público hidráulico mediante la red pública de alcantarillado o a través de azarbes, redes de colectores de recogida de aguas residuales o de aguas pluviales o por cualquier otro medio de desagüe, o los realizados a estación depuradora independiente de la actividad emisora.

En el caso de vertido a cuenca intercomunicaría de la que sólo hay un ejemplo de entre las plantas españolas, la normativa en vigor esta regulada por el Real Decreto Legislativo 1/2001, modificado por la ley 62/2003 que incorpora al derecho español la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE. En lo que concierne a vertidos de aguas residuales la ley de Aguas está desarrollada por el Reglamento del Dominio Publico Hidráulico y más concretamente por el RD 606/2003 que lo modifica.

En dicho precepto se establece que el condicionado de la autorización deberá establecer los valores limite para todos lo parámetros característicos de la actividad causante del vertido con regulación específica anterior o sin ella teniendo en cuenta un enfoque combinado según el artículo 10 de la directiva 2000/60. La administración competente en vertido a cauce considera que el vertido de cualquier sustancia no incluida en dicha autorización está prohibido.

De entre estos parámetros característicos existe regulación específica para este sector en la orden 18 de junio de 1991 derivada de la Directiva 76/464 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático aun en vigor hasta que en 2013 sea derogada por la directiva marco 2000/60, Anexo XIII, concretamente en cuanto a emisiones de DCE se refiere (ver tabla 11), sustancia considerada peligrosa.

La normativa en vigor para el vertido de aguas residuales al mar se hace a instancias de la Ley 22/88 de Costas.

En cuanto a las restricciones de acuerdo a unos objetivos de calidad sobre vertidos de sustancias peligrosas al medio marino, se aplica el Real Decreto 258/1989 sobre vertidos de tierra a mar, derivado también de la Directiva 76/464, y una norma de desarrollo, la Orden de 31 de octubre de 1989, por la que se establecen normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimientos de control relativos a determinadas sustancias peligrosas contenidas en los vertidos desde tierra al mar. Esta ultima disposición legislativa se ha visto ampliada por la orden 28 de Octubre de 1992 en el número de sustancias.

En este caso también la Orden de 28 de octubre de 1992 en su Anexo XIII prescribe límites de emisión además de objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimientos de control relativos a determinadas sustancias peligrosas contenidas en los vertidos de tierra a mar que coinciden con su homónima para vertido a cauce.

Tabla 11. Valores límites de emisión de dicloroetano procedente de industrias de DCE al medio marino

	Promedio Diario	Promedio Mensual
Planta Integrada DCE + CVM	5 mg/l de vertido y 10 g/t de capacidad de depuración de dicloroetano	2,5 mg/l de vertido y 5 g/t de capacidad de depuración de dicloroetano
Planta no integrada	2,5 mg/l de vertido y 5 g/t de capacidad de depuración de dicloroetano	1,25 ppm y 2,5 g/t de capacidad de depuración de dicloroetano.

En lo referente al Convenio OSPAR la Decisión 98/4 se aplica para vertidos acuosos, a la cuenca Atlántica (tabla 12).

Tabla 12. DCE/ CVM: Valores Límite Acordados por OSPAR. Emisiones al agua

Sustancia	Punto de muestreo	Decisión 98/4 - Valores límite	
		Concentración	Emisiones por tonelada
Hidrocarburos Clorados	Después de Stripper, Antes de tratamiento secundario		Capacidad de purificación de DCE 0,7 g/t
Cobre (total)	Después de tratamiento final		- Para plantas con reactor de lecho fijo: 0,5 g/tonelada de capacidad de oxiclación - Para plantas con reactor de lecho fluidizado: 1,0 g/tonelada de capacidad de oxiclación
Dioxinas	Después de tratamiento final		1 µg I-TEQ por tonelada de capacidad de oxiclación
DQO	Después de tratamiento final	250 mg/l	

La Decisión 98/5 de OSPAR se aplica para las Plantas de s-PVC (tabla 13).

**Tabla 13. s-PVC Valores Límite acordados por OSPAR.
Emisiones al agua.**

Sustancia	Decisión 98/5 - Valores Límite
CVM	1 mg CVM por litro
	5 g CVM por tonelada s-PVC producida
Sustancia	Valor Límite
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Para plantas simples: 125 mg por litro
	Plantas combinadas: 250 mg por litro
Sólidos en suspensión	30 mg sólidos en suspensión por litro

Puesto que no existe en este momento ninguna planta de fabricación de s-PVC que vierta a la costa Atlántica, no es por tanto aplicable aunque se incluyen en este capítulo los valores límite como referencia.

La recomendación OSPAR 2000/3 da valores límite de vertido al medio acuoso para la industria de PVC-e (tabla 14).

**Tabla 14. e-PVC Valores Límite acordados por OSPAR.
Emisiones al agua.**

Tipo de Planta	Recomendación 2000/3 - Valores Límite
Planta que sólo produce e-PVC	1 mg CVM por litro de agua y 10 g CVM por tonelada de e-PVC producida
Planta que produce e-PVC + s-PVC conjuntamente	1 mg CVM por litro de agua ó 5 g CVM por tonelada de PVC producida
Sustancia	Valores Límite
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	250 mg por litro de agua
Sólidos en Suspensión	30 mg sólidos en suspensión por litro de agua

5.1.3.- Residuos

Es de aplicación todo lo indicado en la Ley 10/1998 de Residuos de 21 de abril y su desarrollo normativo, entre ellos la Orden MAM/304/2002 de 8 de febrero en donde se indica la Lista Europea de Residuos y sus números CER de catalogación.

Los principales residuos se corresponden con:

- Sólidos con restos de catalizador de la oxícloración
- Sólidos procedentes de la cloración directa

- Carbones de *cracking*
- Líquidos denominados habitualmente ligeros y pesados, solamente cuando se realiza su gestión externa.
- Para el caso de tratamiento interno de residuos líquidos mediante oxidación a alta temperatura se aplican los límites de la Directiva 2000/76/EC.
- Otros residuos de tipo habitual en cualquier planta química.

Podemos encontrar técnicas específicas dentro de este sector para el tratamiento de residuos en el apartado 4.1.2

5.1.4.-Productos

En los últimos años se esta desarrollando en la unión Europea la estrategia para la futura política en materia de sustancias y preparados químicos que deriva en el Reglamento relativo al registro, evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) que prescribe restricciones de fabricación comercialización y uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos. La normativa vigente en este sentido se limita al Real Decreto 255/2003, de 28 de Febrero de 2003, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.

Por su parte el Acuerdo Voluntario ECVM ha fijado contenidos de CVM en las resinas de PVC con objeto de que no haya ningún impacto para la salud durante el proceso en la industria de transformación. En la tabla 15 se indican dichos valores límite.

Tabla 15. Valores límite de CVM en las resinas de PVC según acuerdo del ECVM

Sustancia	Fabricación s-PVC (g/t de PVC)	Fabricación e-PVC (g/t de PVC)
CVM	5 (*) 1 (**)	1

(*) PVC uso general, (**) PVC uso alimentación y médico

5.1.5.- Registros de emisiones EPER y PRTR

El Registro “EPER-España: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes” está en funcionamiento desde el año 2001-2002 y deriva de la aplicación de la Decisión 2000/479/CE relativa a la implantación de un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) en el marco de la Directiva 96/61/CE o IPPC, así como de las obligaciones de información contempladas en la Ley 16/2002, de 1 de julio, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación. Constituye una herramienta de gran utilidad para el conocimiento y la evaluación del estado actual de la contaminación así como para la transparencia en la comunicación e información ambiental por parte de las empresas y las administraciones. Pero es, al mismo tiempo, un primer paso en el desarrollo de sistemas de información cada vez más completos y transparentes denominados “PRTR”.

El nombre "PRTR" corresponde a las siglas en inglés de los Registros de Emisiones y Transferencia de Contaminantes ("Pollutant Release and Transfer Registers"). El desarrollo e implantación de los Registros tipo "PRTR" en Europa tienen su fundamento jurídico en el Convenio de la CEPE (Comisión Económica para Europa de Naciones Unidas, "UN/ECE"), sobre el acceso a la información, la participación del público en la toma de decisiones y el acceso a la justicia en materia de medio ambiente, adoptado en Aarhus (Dinamarca) en 1998. En el marco de este convenio y por mandato de las Partes del mismo, en mayo de 2001 se adoptó el Protocolo para la Implantación de Registros de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (Protocolo PRTR).

El objetivo de la UE es que el "Registro Europeo PRTR" sustituya al actual EPER-EUROPA, a partir del año 2007. Es decir, que el contenido del primer informe E-PRTR serán las emisiones generadas por los complejos industriales en el año 2007. De hecho, ya se han tomado las medidas legislativas necesarias mediante el Reglamento 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo al establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes

Las principales novedades introducidas por el E-PRTR con respecto al EPER actual y que, afectan a la industria de EDC/CVM/PVC son el aumento del número de sustancias contaminantes sobre las que las industrias deberán notificar sus emisiones (de 50 a 90 sustancias), la inclusión de las emisiones al suelo, el traslado y transferencia de residuos fuera de los complejos industriales y la información sobre fuentes difusas. Para el caso del sector de DCE/CVM/PVC no ha variado el umbral de capacidad a partir del cual las instalaciones se encuentran incluidas en el ámbito de aplicación del Reglamento 166/2006 y la definición de su epígrafe es similar (epígrafes 4 a) vi y viii:

- Instalaciones químicas para la producción a escala industrial de compuestos orgánicos de base tales como:
 - Hidrocarburos halogenados
 - Materiales plásticos de base (polímeros, fibras sintéticas y fibras a base de celulosa)

La información incluida en los apartados siguientes se basa en el EPER actual, indicándose, en su caso, las futuras modificaciones incluidas por el Registro E-PRTR.

Una vez identificadas las actividades y las categorías fuentes, las sustancias contaminantes sujetas a notificación serán todas y cada una de las generadas por dichas actividades que estén en la lista de 50 sustancias del anexo A1 de la Decisión EPER y cualquier ciudadano podrá acceder a las emisiones que superen los valores umbrales especificados.

En el Documento Guía para la Implantación del Registro EPER vigente, elaborado por la Comisión, se han incluido unas listas por actividades que indican, a modo de referencia, las emisiones de las sustancias contaminantes a la atmósfera y al agua más características de cada una de ellas. Al menos habrá que notificar sobre esas sustancias. Las sublistas elaboradas para la industria del EDC/VCM/PVC (epígrafes 3.3 y 3.4) son las siguientes:

Tabla 16. Tipos de contaminantes para los cuales se tienen que facilitar datos de emisión

Contaminantes / sustancias	Umbrales de emisión a la atmósfera en kg/año	SECTOR	
		4.1 f (IPPC)	4.1 h (IPPC)
NH ₃	10.000	X	X
COVNM	100.000	X	X
NO _x	100.000	X	X
SO _x	150.000	X	X
Hg y sus compuestos	10	X	
Cloro y compuestos inorgánicos	10.000	X	
PM ₁₀	50.000	X	X
PCDD + PCDF (dioxinas + furanos) (como Teq)	0,0001	X	X
Pentaclorofenol	1	X	X
Policlorobifenilos (PCB)	0,1	X	X
Metano (CH ₄)	100.000	X	X
Hidrofluorocarburos	100	X	X
Diclorometano (DCM)	1.000	X	X
Dicloroetano (DCE)	1.000	X	X
Hexaclorobenceno (HCB)	10	X	X
Hexaclorociclohexano (HCH)	10	X	X
Tetracloroetileno (PER)	2.000	X	X
Tricloroetano-1,1,1 (TCE)	100	X	X
Tricloroetileno (TRI)	2.000	X	X
Triclorobenceno (TCB)	10	X	X
Tetraclorometano (TCM)	100	X	X

Contaminantes / sustancias	Umbrales de emisión a las aguas en kg/año	SECTOR	
		4.1 f (IPPC)	4.1 h (IPPC)
Nitrógeno total	50. 000	X	X
Fósforo total	5.000	X	X
Cd y sus compuestos	5	X	X
Cr y sus compuestos	50	X	X
Cu y sus compuestos	50	X	X
Hg y sus compuestos	1	X	X
Ni y sus compuestos	20	X	X
Pb y sus compuestos	20	X	X
Zn y sus compuestos	100	X	X
Benceno	200	X	X
Tolueno			
Etilbenceno			

Xilenos			
Carbono orgánico total (TOC)	50.000	X	X
Fluoruros	2.000	X	X
Pentaclorobenceno	10	X	X
Fenoles (como C total)	20	X	X
Cianuros (como CN total)	50	X	X

Respecto a las sublistas incluidas en el Registro E-PRTR los contaminantes asignados se aplican al sector químico orgánico básico en general con lo cual existen muchos contaminantes no aplicables en este específico sector. A modo informativo se incluye además al CVM, cloroalcanos C₁₀-C₁₃, AOX, Heptacloro, HCBd, Pentaclorobenceno, PCB, Benceno, Fenoles, PAHs, tolueno, Xileno, plomo, cloruros, fluor y oxido de etileno.

Los parámetros significativos de la tabla anterior, que afectan a la industria DCE/CVM y PVC, son:

ATMOSFERA

AGUAS

- Dicloroetano 1-2 (DCE)	- Carbono Orgánico Total (COT)
- NMVOC (COV's sin metano)	- Cloruros
- Cloro y compuestos inorgánicos (como HCl)	- Dicloroetano 1-2(DCE)
- PCDD + PCDF (dioxinas + furanos)	- Cobre y compuestos
* <u>Por generación de vapor de agua</u>	* <u>Por tratamiento de aguas (1)</u>
- CO	- Fósforo
- CO ₂	- Nitrógeno
- NO _x (como NO ₂)	- Zinc

(1) Según el tratamiento de las aguas de refrigeración utilizado en cada planta

Para la notificación final de los datos sobre emisiones, tanto atmosféricas como al agua, incluidas en los Registros EPER y E-PRTR, es necesario que se tengan en cuenta unos mínimos en aras a la homogeneidad y coherencia en la notificación, facilitando su interpretación con carácter global e individual. Cada dato obtenido o notificado es deseable que estuviera identificado con la siguiente información:

- Método de medida aplicado y precisión.
- Condiciones de operación más relevantes (datos de proceso).
- Condiciones de referencia (humedad, temperatura en los puntos de medida, etc).

- Resultados de todas las medidas por separado o en el caso de medición en continuo, la frecuencia de distribución de todas las concentraciones medias horarias, (por horas o cada treinta minutos) o diarias.

Hay que indicar que dentro de los nuevos requisitos de información contemplados en el Reglamento 166/2006 (E-PRTR) no sólo se requiere el dato de emisión y el método de obtención (M, C ó E), sino que además es requerido el método analítico utilizado, preferiblemente referido a estándares nacionales o internacionales si es posible.

5.1.5.1 -Cálculo y estimaciones de emisiones atmosféricas

De acuerdo con los criterios del Registro EPER en vigor y del Registro E-PRTR, deben considerarse datos de emisiones calculados aquellos que son obtenidos en base a cálculos realizados utilizando métodos de cálculo aceptados nacional o internacionalmente y factores de emisión representativos del sector de actividad.

Para la monitorización de cualquier parámetro se recomienda tener en cuenta el Documento de Referencia de principios generales de Monitorización (Documento BREF) (2003).

La determinación de los valores puede hacerse mediante balances simples o completos a partir de la determinación de todos los flujos de entradas y salidas de los distintos elementos químicos (a partir de datos de proceso e instalaciones, cantidades de materiales, composición, tipos de combustibles, etc), o mediante métodos basados en cálculos a partir en factores de emisión, siempre que dichos cálculos se basen en modelos más o menos estandarizados y representativos del sector.

En algunos casos y para determinados contaminantes, el cálculo de balances puede ser un buen método de evaluación de las emisiones producidas.

Para el cálculo de emisiones atmosféricas, pueden seguirse también las recomendaciones incluidas en el Documento Guía para la implantación del Registro EPER vigente en 2006 y el Documento Guía para la implantación del E-PRTR (aplicable a partir del 2007), elaborados por la Comisión. Estas referencias son las siguientes:

Tabla 17: Referencias sobre métodos de cálculo de emisiones atmosféricas		
REFERENCIA		FUENTE/DESCRIPCIÓN
1	UN/ECE's EMEP	Programa EMEP de contaminación atmosférica de fondo
2	AEIG	"Atmospheric Emission Inventory Guidebook" (Agencia Europea de Medio Ambiente)
3	EtCA	"European Topic Centre on Air"
4	IPCC	"Intergovernmental Panel on Climate Change"
5	US EPA/AQPS	"US EPA Office of Air Quality Planning & Standards"
6	NAEI/UK	"National Atmospheric Emissions Inventory of the UK"
7	AEET	"Australian Emission Estimation Technique"
8	OCDE	OCDE

Los métodos de estimación que deben contemplarse, según los criterios del Registro EPER en vigor en 2006, son aquellos datos obtenidos a partir de estimaciones o cálculos no normalizados, deducidos de las mejores hipótesis posibles o, en su caso, de opiniones autorizadas o experiencias propias. Ejemplo de este tipo de métodos puede ser la utilización de modelos funcionales estadísticos de modelización/correlación o de guías de buenas prácticas en ausencia de metodologías reconocidas.

5.2.- LEGISLACIÓN SOBRE PREVENCIÓN DE RIESGOS LABORALES QUE AFECTA AL CVM

- Real Decreto 349/2003 de 21 de marzo por el que modifica el RD 665/97 de 12 de mayo sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo, y por el que se amplía su ámbito de aplicación a los agentes mutágenos, deroga la orden del 9 de abril de 1986. En este Real Decreto se añaden en el anexo III valores límites de exposición profesional para diversas sustancias, que en el caso del cloruro de vinilo pasa a ser 3 ppm medidas o calculadas en relación a un período de referencia de 8 horas
- Reales Decretos RD 665/97 y R.D.349/2003 son la legislación aplicable para la prevención de la exposición al Cloruro de vinilo.

El DCE no tiene ninguna legislación específica, si bien al estar clasificado como 2B (posiblemente carcinógeno para los humanos) en el IARC (Instituto Americano de Investigación del Cáncer), se le aplica también el R.D. 665/97 sobre sustancias cancerígenas.

El Instituto de Seguridad e Higiene en el Trabajo ha editado el documento “Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España” fijando los siguientes para los dos productos:

Tabla 18. Valores límite ambientales para el DCE y el CVM

Sustancia	Límites adoptados VLA –ED		Nota
	ppm	mg/m ³	
DCE	5	20	C-2
CVM	3	7,8	C-1

Donde:

VLA-ED Valor límite ambiental exposición diaria.

C1: Sustancia que se sabe es carcinógena para el hombre.

C2: Sustancia que puede considerarse carcinógena para el hombre.

5.3.- MÉTODOS DE MEDICIÓN

Cada planta se rige por un sistema de gestión medioambiental (ISO 14001, EMAS, etc) que fija la metodología de toma de muestras y frecuencia de muestreo.

El sistema de gestión medioambiental es auditado anualmente por un externo acreditado.

Algunas instrucciones básicas para este propósito que disponen las plantas son:

- Procedimiento de toma de muestra, comunicación de resultados y registros del vertido de aguas residuales (medida del caudal y del pH en continuo).
- Registro de control de efluente de las aguas residuales de la planta de EDC/VCM o PVC (sólidos en suspensión, dicloroetano, CVM, COT, DQO o DBO y cobre, según proceda).

- Control analítico de las emisiones atmosféricas de la planta de oxidación a alta temperatura o catalítica.
- Control de vertido de CVM en aguas de la planta de PVC.
- Control de emisiones de CVM a la atmósfera de la planta de PVC

Para el resto de parámetros se seguirá lo que en cada caso indiquen las autoridades locales competentes.

Una de las principales dificultades existentes en el control de emisiones es el establecimiento de criterios homogéneos para su realización. Normalmente suele ser realizado por entidades acreditadas por las autoridades competentes, las cuales pueden establecer criterios para su acreditación. Entre estos criterios se pueden encontrar la exigencia de que las entidades se encuentren acreditadas conforme a las normas UNE-EN ISO/IEC 17020:2004 Criterios generales para el funcionamiento de diferentes tipos de organismos que realizan inspección y/o UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Tabla 19. Métodos de análisis normalizados que se utilizan en el sector de fabricación DCE/CVM/PVC

EMISIÓN	Normas UNE-EN-ISO
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	UNE 77004:2002 Método de dicromato potásico.
PCDD/ PCDF's	UNE-EN 1948 ; EPA 23; VDI 3499
Carbono Orgánico Total (COT)	UNE-EN 1484:1998 Directrices para la determinación del Carbono Orgánico Total (COT) y el Carbono Orgánico Disuelto (COD). ISO 8245:1998.
Materia en suspensión (MES)	UNE-EN 872:1996 Sistema de filtración por discos filtrantes de fibra de vidrio.
pH	ASTM D 1293:1999 (Método B).
Metales pesados (Cu, Ni, Pb, Zn...)	UNE-EN 77056:1983 (UNE-EN 77056:17997 ERRATUM): Determinación de 18 metales por espectrofotometría de absorción atómica. UNE-EN ISO 11885:1998 Determinación de 33 elementos por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

Compuestos orgánicos volátiles (COV'S)	UNE EN 13526, UNE EN 13649, EPA 18, EPA 25 ^a , OSHA 7, ASTM(D3686-95 (2001) E1, D3687-01, D5466-01, D1696-03 Y D6354-98)
1-2 Dicloretano y CVM	1,2 DCE: EPA 18, CONDITIONAL EPA CTM011; ASTM (D3686-95 (2001) E1, D3687-01, D6354-98 (2004) E1); OSHA 7 (EMISIONES AL AIRE). EMISIONES AL AGUA: UNE-EN-ISO- 10301: 1998 (DCE y VCM); DIN EN ISO 15680; EPA 800; ASTM D 6889 (2003); JIS K 0125. (1995).
1-2 Dicloretano	Método de referencia NIOSH 1003 (Emisiones atmosféricas)
CVM (1)	Método de referencia NIOSH 1007 (Emisiones atmosféricas) Determinación de gases mediante tren de muestreo de bajo caudal" en base al método 18 de EPA (Environmental Protection Agency). Muestreo en medio absorbente y análisis mediante cromatografía de gases.
NMVOC	Método de referencia UNE-EN-12619 : 99

(1) El método que se recomienda para la evaluación de las emisiones fugitivas es el ECVM 2004 que, entre otros, integra como principios los desarrollados en la sección 5.5 del Método EPA 21 y cuyas curvas de correlación están en línea con la EPA-453/R-95-017 (protocolo para estimaciones de emisiones de fugas de equipos). Este método está actualmente en fase de normalización por el CEN. En gasómetros se utiliza el "ECVM reference method for the assessment of atmospheric emissions from gasholders" October 2004 revision 2

Esta lista, no es una lista exhaustiva sino orientativa, ya que no refleja todas las técnicas analíticas que pueden ser empleadas en la industria del EDC/VCM/PVC.

La mayoría de estas técnicas analíticas siguen procedimientos según estándares nacionales e internacionales (ISO, CEN, VDI, EPA, UNE).

No obstante, para algunas sustancias no existen tales estándares. En ciertos casos es recomendable usar técnicas de muestreo combinadas o técnicas analíticas combinadas que permitan la identificación y cuantificación de todas las fracciones.

En relación con la toma de muestras, tanto en las medidas en continuo como en discontinuo, es necesario tener en cuenta que:

- En los métodos extractivos es fundamental mantener la estanqueidad del sistema de aspiración de los humos. Deben verificarse momentos antes de la toma para asegurar que no entra aire en el tren de muestreo.
- En los métodos instrumentales, muy extendidos para la determinación de gases, los analizadores deben contrastarse con mezclas certificadas previamente a la realización de la medida, independientemente de que se efectúe una calibración de los mismos.

Una vez finalizada la medición se pueden contrastar algunos de los valores obtenidos. Conociendo algunos datos como las cantidades de EDC/VCM/PVC materias primas empleadas, combustible y la composición de todos ellos con los resultados experimentales obtenidos en las mediciones.

6.- TÉCNICAS EMERGENTES Y TÉCNICAS EN DESUSO

6.1.- EMERGENTES

Los esfuerzos se centran en disminuir las etapas del proceso para lograr un paso directo desde la cloración del etileno hasta el CVM, si bien se encuentran todavía en fase experimental o en planta piloto y por tanto no tienen aplicación industrial.

En las plantas actuales se ha optimizado el rendimiento de transformación de las reacciones, minimización de subproductos, aumento de la tasa de utilización de las plantas y por tanto la disminución del mantenimiento, pero sobre todo se ha realizado un gran esfuerzo en las unidades de mejoras medioambientales para la disminución de las emisiones.

Destaca también la reducción de emisiones de CVM conseguidas en los últimos años como consecuencia de la aplicación de la denominada “tecnología de reactor cerrado” para la polimerización de PVC, la utilización de membranas selectivas para disminuir las emisiones de CVM a la atmósfera así como los sistemas de recuperación de las aguas de polimerización en fase de implantación y mejora en los próximos años.

Indicamos a continuación los proyectos en fase de investigación:

1. Vía etileno: elimina la etapa de oxiclорación para la producción de DCE.
2. Fase gaseosa para la cloración directa del etileno en lugar de fase líquida.
3. Producción de CVM por *cracking* catalítico de DCE
4. Mejora de la oxiclорación, mayor pureza de DCE.
5. Sustitución etileno por etano.
6. Producción de CVM por transformación de otros derivados clorados.

6.2.- EN DESUSO

Hasta los años 1960, el CVM, era producido básicamente por hidroclорación de acetileno con ácido clorhídrico, en fase gaseosa y con un catalizador con base de cloruro mercurio, proceso que ya no se usa en la UE; solo se usa en algún país donde el carbón y la electricidad son baratos, ya que el carbón es necesario para la producción en hornos eléctricos de carburo de calcio, materia prima para la producción de acetileno; el acetileno era la materia prima de la antigua industria carboquímica.

La eliminación de este proceso se ha basado en consideraciones medioambientales, ya que se ha sustituido el catalizador del derivado de mercurio; además, se han disminuido los costos de operación y de mantenimiento.

GLOSARIO

AAI	Autorización Ambiental Integrada
AOCL	Compuestos organoclorados adsorbibles
AOX	Compuestos organohalogenados adsorbibles
BAT-AEL	Emisiones que son alcanzables aplicando las MTD's
COT	Carbono orgánico total
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CVM	Cloruro de vinilo monómero
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DCE	1,2 dicloroetano
DQO	Demanda química de oxígeno
ECVM	European Council of Vinyl Manufacturers (Asociación de productores europeos de vinilo)
EMAS	The Eco- Management and Audit Scheme
EPER	Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes
e-PVC	Policloruro de vinilo en emulsión
I-TEQ	Índice de toxicidad equivalente
ISO	International Organization for Standardization
MTD	Mejores técnicas disponibles
Nm³	Metros cúbicos en condiciones normales
NMVOC	Non methanic volatile organic compounds
OSPAR	Comisión de Oslo y de Paris (para la protección del ambiente marino del Atlántico Noroeste)
PCDD	Dibenzo-p-dioxina policlorada
PCDF	Dibenzo-furano policlorado
ppm	Partes por millón
PTFE	Politetrafluoruro de etileno
s-PVC	Policloruro de vinilo en suspensión
VLA-ED	Valor límite ambiental, exposición diaria
Emisión fugitiva	Emisión al medio ambiente provocada como resultado de la pérdida gradual de estanqueidad de una pieza de un equipo diseñado para contener el fluido (gaseoso o líquido) esto puede originarse por una diferencia de presiones y fuga resultante. Algunos ejemplos de emisiones fugitivas son fugas en una brida, una bomba o una pieza de un equipo y pérdidas en las instalaciones de almacenamiento de productos gaseosos o líquidos.
Emisión difusa	Emisiones originadas por el contacto directo de sustancias volátiles o sustancias ligeras polvorizadas con el medio ambiente bajo condiciones normales de operación. Las fuentes de emisiones difusas pueden ser puntuales, lineales, superficiales o volumétricas. Las múltiples emisiones dentro de una nave son consideradas normalmente como emisiones difusas, mientras que la salida del sistema general de ventilación es una emisión canalizada. Ejemplos de emisiones difusas propios del sector son las aperturas periódicas de los reactores de polimerización para su limpieza, inspección o mantenimiento o las emisiones del cierre líquido de gasómetros. Las emisiones fugitivas son un subgrupo de las emisiones difusas.

FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

1. Boletín Oficial del Estado (BOE) nº 138 del 9 de junio de 2000, pp:20484- 20489.
2. Comisión de Expertos en PVC “Estudio técnico sobre el Policloruro de Vinilo (PVC) como material de envasado”, Madrid, mayo de 1998.
3. “Description of BAT in DCE/VMC/PVC Manufacturing Process”, presentado por España a OSPAR, julio 1994.
4. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, C158 del 4 de junio de 1999, pp:19-31.
5. European Council of Vinyl Manufactureres (ECVM) and Voluntary Commitment of the PVC Industry: <http://www.ecvm.org>.
6. ECVM, “On the Environmental Impact of the Manufacture of Polyvinyl Chloride (PVC). A description of Best Available Techniques”, (05/08/1994).
7. ECVM, “On the Environmental Impact of the Manufacture of Emulsion and Microsuspension Polyvinyl Chloride (e-PVC). A Description of Best Available Techniques”, Noviembre 1998.
8. ECVM, reference method “Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks”, October 2004.
9. ECVM, reference method for the assessment of atmosphere emissions from gasholders, (Revision 2).
10. ECVM, “Best Available Techniques Production of Polyvinyl Chloride” 23/05/2002.
11. European Commission - Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), “Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry”, February 2003.
12. European Commission - Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), “Draft reference document on Best Available Techniques in the production of polymers”, Octubre 2005.
13. OSPAR Commission (Comisión Oslo Paris): <http://www.ospar.org>.
14. OSPAR, “Best available techniques for the Vinyl Chloride Industry”, 1996.
15. OSPAR, “Decisiones 98/4 y 98/5 on achievable emissions levels from DCE/CVM manufacture”, 1998/79.
16. Protocolo de Vigilancia Sanitaria Específica: Secretaría General Técnica del Ministerio de Sanidad y Consumo, aprobado en Sesión Plenaria del Consejo InterMinisterial del Sistema Nacional Salud el 25/10/1999
17. Web Ministerio de Sanidad y Consumo:<http://www.msc.es>
18. Web FEIQUE: <http://www.feique.org>

ANEXO I

Legislación ambiental autonómica aplicable al sector de fabricación de EDC/CVM7PVC por Comunidad Autónoma

Andalucía

Actividades con incidencia ambiental

Ley 7/1994, de 18 de Mayo, de protección ambiental

Contaminación atmosférica

DECRETO 74/1996, de 20 de febrero. Protección del medio ambiente. Reglamento de la calidad del aire

Residuos

DECRETO 283/1995, de 21 de noviembre, por el que se aprueba el reglamento de residuos de la comunidad autónoma de Andalucía

Ruido

ORDEN 23 DE FEBRERO DE 1996, que desarrolla el Decreto 74/1996, que aprueba el Reglamento de Calidad del Aire, en materia de medición, evaluación y valoración de ruidos y vibraciones

ORDEN de 3 de septiembre de 1998, por la que se aprueba el modelo tipo de ordenanza municipal de protección del medio ambiente contra ruidos y vibraciones

Aragón

Actividades con incidencia ambiental

ORDEN de 28 de Noviembre de 1986, del Departamento de Urbanismo, Obras Públicas y Transportes, sobre documentación que acompaña a la solicitud de licencia para ejercicio de actividades sometidas al Reglamento de actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas y regulación del trámite de visita de comprobación para el ejercicio de tales actividades.

DECRETO 109/1986, de 14 de Noviembre, de la Diputación General de Aragón, por el que se regula la intervención de la Diputación General de Aragón en materia de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas

Contaminación atmosférica

DECRETO 25/1999, de 23 de marzo, del Gobierno de Aragón, por el que se regula el contenido de los informes de los organismos de control sobre contaminación atmosférica, en la Comunidad Autónoma de Aragón

ORDEN de 17 de enero de 2001, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se modifica la Orden de 15 de junio de 1994, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se establecen los modelos de libro registro de las emisiones contaminantes a la atmósfera en los procesos industriales y libro registro de las emisiones contaminantes a la atmósfera en las instalaciones de combustión

Vertido de aguas residuales

LEY 9/1997, de 7 de noviembre, de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Comunidad Autónoma de Aragón

RESOLUCION de 5 de diciembre de 2001, de la Dirección del Instituto Aragonés del Agua, por la que se somete a información pública el Anteproyecto de Decreto por el que se aprueba el Reglamento de los vertidos de aguas residuales a las redes municipales de Alcantarillado

Residuos

ORDEN de 14 de marzo de 1995, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se regula el procedimiento de inscripción en el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos de la Comunidad Autónoma de Aragón

Cataluña

Actividades con incidencia ambiental

LEY 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.

LEY 1/1999, de 30 de marzo, de modificación de la disposición final cuarta de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.

LEY 13/2001, de 13 de julio, de modificación de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental

DECRETO 136/1999, de 18 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento general que desarrolla de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.

DECRETO 143/2003, de 10 de junio, de modificación del Decreto 136/1999, de 18 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento general que desarrolla la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental

LEY 4/2004, de 1 de julio, reguladora del proceso de adecuación de las actividades con incidencia ambiental

DECRETO 50/2005, de 29 de marzo, por el que se desarrolla la LEY 4/2004, de 1 de julio.

Contaminación atmosférica

DECRETO 390/2004, de 21 de Septiembre, de asignación de competencias en materia de emisión de gases

DECRETO 398/1996, de 12 de Diciembre, regulador del sistema de planes graduales de reducción de emisiones a la atmósfera.

LEY 6/1996, de 18 de junio, de modificación de la Ley 22/83, de 21 de Noviembre, de Protección del Ambiente Atmosférico

LEY 22/1983, de 21 de noviembre, de protección del ambiente atmosférico

DECRETO 322/1987, de 23 de diciembre, que desarrolla la Ley 22/1983

Vertido de aguas residuales

DECRETO 83/1996, de 5 de marzo sobre medidas de regularización de vertidos de aguas residuales

DECRETO 130/2003, de 13 de mayo, por el cual se aprueba el Reglamento de los servicios públicos hidráulicos

DECRETO 3/2003, de 4 de noviembre, por el cual se aprueba el texto refundido de la legislación en materia de aguas de Cataluña

ORDEN MAH/22/2004, de 13 de abril, por la que se aprueban los modelos de declaración de vertido

DECRETO 47/2005, de 22 de marzo, de modificación del Decreto 103/2000, de 6 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de los tributos gestionados por la Agencia Catalana de Agua

Residuos

RESOLUCIÓN MAH/925/2004, de 1 de abril, aprueba y publica el modelo de autoliquidación del canon cerado por la Ley 16/2003, de 13 de junio, de financiación de las infraestructuras de tratamiento de residuos y del canon sobre la deposición de residuos

ORDEN MAB/401/2003, de 19 de septiembre, por la que se aprueba el procedimiento de presentación telemática de la declaración anual de residuos industriales

ORDEN MAB/329/2003, de 15 de julio, que aprueba el procedimiento telemático relacionado con la formulación de la documentación de control y seguimiento de residuos y la solicitud de inscripción en el Registro de productores de residuos industriales.

LEY 6/1993, de 15 de julio, reguladora de residuos

DECRETO 34/1996, de 9 de enero, aprueba el Catálogo de Residuos de Cataluña DECRETO 92/1999, de 6 de abril, modifica el Decreto 34/1996

DECRETO 93/1999, de 6 de abril, procedimientos de gestión de residuos

LEY 15/2003, de 13 de julio, de modificación de la Ley 6/1993, de 15 de julio, reguladora de los residuos

LEY 16/2003, de 13 de julio, de financiación de las infraestructuras de tratamiento de residuos y del canon sobre disposición de residuos

DECRETO 1/1997, de 7 de enero de 1997, sobre la disposición del rechazo de los residuos en depósitos controlados

ORDEN de 6 de septiembre de 1988, sobre prescripciones en el tratamiento y eliminación de los aceites usados

ORDEN de 9 de septiembre de 1986, de limitación del uso de policlorobifenilos y policloroterfenilos

DECRETO 64/1982, de 9 de marzo de 1982, sobre reglamentación parcial del tratamiento de desechos y residuos

Ruido

LEY 16/2002, de 28 de junio, de protección contra la contaminación acústica

País Vasco

Actividades con incidencia ambiental

DECRETO 165/1999, de 9 de Marzo, por el que se establece la relación de actividades exentas de la obtención de la licencia de actividad prevista en la ley 3/1998, de 27 de Febrero, General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco.

LEY 3/1998, de 27 de Febrero, general de protección del medio ambiente del País Vasco

DECRETO 5/1996, por el que se aprueba el Reglamento Regulador de Establecimientos industriales de la Comunidad Autónoma de Euskadi y el régimen para su instalación, ampliación y traslado.

Residuos

LEY 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo

DECRETO 259/98, de 29 de septiembre, por el que se regula la gestión del aceite usado en el ámbito de la Comunidad Autónoma del País Vasco

DECRETO 423/1994, de 2 de Noviembre, sobre gestión de residuos inertes e inertizados.

Aguas

DECRETO 196/1997, de 29 de agosto, por el que se establece el procedimiento para el otorgamiento de autorizaciones de uso en la zona de servidumbre de protección del dominio público marítimo-terrestre y de vertido desde tierra a mar. (BOPV nº 181, de 23.09.97).

ORDEN de 16 de octubre de 1998, del Consejero de Industria, Agricultura y Pesca, por la que se establece la clasificación de las zonas marítimas del litoral de la Comunidad Autónoma del País Vasco en relación con la calidad de las aguas y sus efectos sobre el ejercicio de la acuicultura y marisqueo. (BOPV nº 229, de 01.12.98).

DECRETO 415/1998, de 22 de diciembre, por el que se aprueba definitivamente el Plan Territorial Sectorial de Ordenación de Márgenes de los ríos y arroyos de la Comunidad Autónoma del País Vasco (Vertiente Cantábrica). (BOPV nº 34 de 18.02.99).

ORDEN 5 de enero de 1999, Consejero de Ordenación del Territorio de Vivienda y Medio Ambiente, por la que se aprueba inicialmente el Plan Territorial Sectorial de Ordenación de los Márgenes de los ríos y arroyos de la Comunidad Autónoma del País Vasco (Vertiente mediterránea). (BOPV nº 73, de 24.04.99).

ORDEN de 24 de septiembre de 2001, del Consejero de Agricultura y Pesca, por la que se establece la clasificación de las zonas marítimas del litoral de la Comunidad Autónoma del País Vasco en relación con la calidad de sus aguas y sus efectos sobre el ejercicio de la acuicultura y el marisqueo (BOPV nº 194, de 05.10.01).

DECRETO 33/2003, de 18 de febrero, por el que se crea el Consejo del Agua del País Vasco y se regula el procedimiento de tramitación del Plan Hidrológico de las Cuencas Internas de la CAPV. (BOPV nº 46, de 05.03.03).