
RESUMEN GENERAL

El presente documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en la industria de los cloroálcalis refleja el intercambio de información que se ha llevado a cabo con arreglo al apartado 2 del artículo 16 de la Directiva 96/61/CE del Consejo y ha de contemplarse a la luz del prefacio, en el que se describen sus objetivos y forma de uso.

La industria de los cloroálcalis

La industria de los cloroálcalis es la que produce cloro (Cl_2) y álcalis –hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH)– por electrólisis de una solución salina. Las principales tecnologías que se aplican en la producción de cloroálcalis son la electrólisis en pilas de mercurio, pilas de diafragma y pilas de membrana, utilizando principalmente cloruro de sodio (NaCl) como material de alimentación o, en menor medida, cloruro de potasio (KCl) para la producción de hidróxido de potasio.

El proceso de la pila de diafragma (pila Griesheim, 1885) y el proceso de la pila de mercurio (pila Castner-Kellner, 1892) se inventaron a finales del siglo XIX. El proceso de la pila de membrana es mucho más reciente (1970). Cada uno de estos procesos representa un método diferente de mantener el cloro producido en el ánodo separado de la sosa cáustica y el hidrógeno producidos, ya sea directa o indirectamente, en el cátodo. Actualmente, el 95% de la producción mundial de cloro se obtiene a través de estos procesos.

La distribución geográfica mundial de los procesos de producción de cloroálcalis presenta notables diferencias (por capacidad de producción de cloro):

- Europa occidental, predominio del proceso de la pila de mercurio (junio de 2000): 55%.
- Estados Unidos, predominio del proceso de la pila de diafragma: 75%.
- Japón, predominio del proceso de la pila de membrana: >90%.

El resto de la capacidad de producción de cloro existente en Europa occidental corresponde al proceso de la pila de diafragma en un 22%, al proceso de la pila de membrana en un 20% y a otros procesos en un 3%.

Desde la década de 1940, la producción de cloro ha experimentado un fuerte aumento, debido a la incipiente demanda de plásticos, en particular el PVC y los poliuretanos. La producción de cloroaromáticos (por ejemplo, el clorobenceno para la síntesis del fenol), el óxido de propileno (proceso de clorhidrina), los disolventes que contienen hidrocarburos clorados y los compuestos de cloro inorgánicos también son factores importantes que explican el mayor uso de cloro con posterioridad a 1940. La producción de cloro de un país es un indicador del estado de desarrollo de su industria química.

En 1995, la capacidad mundial de producción de cloro era de 44 millones de toneladas, el 24% de la cual se encuentra en Europa. En junio de 2000, la capacidad europea era de 11,3 millones de toneladas. En cuanto a la producción de cloroálcalis, el 65% de la capacidad mundial se concentra en tres regiones: Norteamérica, Europa occidental y Japón. Tras el declive iniciado a principios de la década de 1990, la producción europea parece haberse estabilizado en unos 9 millones de toneladas anuales (9,2 millones de toneladas en 1999).

El sector europeo de cloroálcalis se ha desarrollado con el tiempo y está geográficamente disperso. La inevitable coproducción de cloro e hidróxido de sodio en cantidades casi iguales siempre ha supuesto un problema para esta industria, ya que estos productos tienen usos finales muy diferentes con dinámicas de mercado muy distintas y el hecho de que la demanda de ambos coincida no es más que una extraña casualidad. En lo que respecta al cloro, Europa se encuentra en una situación de aproximado equilibrio y ha sido tradicionalmente el segundo exportador mundial de sosa cáustica. Actualmente es un importador neto.

El cloro se utiliza mucho en la síntesis de compuestos orgánicos clorados. El VCM (cloruro de monovinilo) para la síntesis de PVC (cloruro de polivinilo) sigue siendo el principal impulsor de la producción de cloroálcalis en casi todos los países europeos. El cloro es difícil de almacenar y transportar por medios económicos y, por lo tanto, suele producirse cerca de sus consumidores. Más del 85% del cloro que produce la UE se utiliza en otros procesos químicos de la misma instalación o de fábricas adyacentes.

El hidróxido de sodio suele suministrarse en forma de solución acuosa al 50% y puede almacenarse durante largos períodos y transportarse fácilmente (por ferrocarril, carretera o barco). Actualmente, las principales áreas de aplicación del hidróxido de sodio son:

- productos químicos: síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos,
- industrias metalúrgicas, fabricación de alúmina o aluminio,
- industrias papeleras,
- industrias textiles,
- jabones, agentes tensioactivos,
- tratamiento de aguas,
- productos de consumo.

Insumos y contaminantes

Algunos de los insumos que se utilizan y contaminantes que se producen en la industria de cloroálcalis son comunes a todos los procesos. Otros son específicos de la tecnología utilizada, de la pureza de la sal consumida y de las especificaciones de los productos.

Los insumos son principalmente la sal y el agua que se utilizan como material de alimentación; los ácidos y precipitantes químicos que se emplean para eliminar las impurezas en la salmuera que se consume o en el cloro o la sosa cáustica que se obtienen; agentes refrigerantes (CFC, HCFC, HFC, amoníaco, etc.) para licuar y purificar el cloro gaseoso que se produce. El proceso de los cloroálcalis necesita ingentes cantidades de electricidad, y la energía eléctrica es uno de sus insumos más importantes.

Los principales contaminantes que son comunes a los tres procesos electrolíticos son las emisiones de cloro gaseoso a la atmósfera, de oxidantes libres a las aguas, de ácidos usados, de agentes refrigerantes y de las impurezas eliminadas de la sal o salmuera consumida.

El contaminante más problemático que produce la industria de los cloroálcalis es el mercurio, que es específico de la tecnología basada en la pila de mercurio. Debido a las características del proceso, el mercurio puede liberarse a la atmósfera, a las aguas, en forma de residuos o en los propios productos. En 1998, las emisiones totales (sin contar los residuos) del sector europeo de cloroálcalis ascendieron a 9,5 toneladas, con valores de entre 0,2 y 3 g de Hg por tonelada de capacidad de cloro a nivel de fábrica.

Sin embargo, la mayor parte del mercurio se pierde a través de los diversos residuos del proceso. En su informe de 1997, OSPARCOM consigna 31 toneladas de mercurio en residuos sólidos no reciclados. En el informe de Euro Chlor de 1998 (véase el anexo C del presente documento) se señala que el mercurio eliminado en forma sólida, fábrica a fábrica, oscila entre 0 y 84 g de Hg por tonelada de capacidad de cloro.

Actualmente, las pilas de mercurio que se utilizan en la producción de cloro en la UE contienen unas 12.000 toneladas de mercurio. Cuando las fábricas se transformen o se cierren, este mercurio podría liberarse al medio ambiente mundial. En estos momentos, no hay ninguna política o norma europea que indique qué hacer con esta inmensa cantidad de mercurio puro.

El principal problema de la tecnología de diafragma es el amianto, tanto la posible exposición de los empleados al mismo, como su emisión al medio ambiente.

La contaminación histórica de la tierra y de las vías fluviales por el mercurio y los PCDD/F procedentes de las instalaciones que fabrican cloroálcalis con procesos de mercurio y diafragma constituye un grave problema medioambiental en algunos lugares. Esta contaminación se debe a la precipitación atmosférica del mercurio y el vertido histórico de lodos de grafito, al uso de ánodos de grafito y a otros residuos que generan las fábricas.

El proceso de la pila de membrana tiene ventajas ecológicas intrínsecas en comparación con los dos procesos más antiguos, ya que no utiliza ni mercurio ni amianto, y es el más eficiente desde el punto de vista energético. A pesar de estas ventajas, el cambio tecnológico a las pilas de membrana ha sido lento en Europa occidental porque la mayoría de las fábricas existentes se instalaron en la década de 1970 para durar entre 40 y 60 años, y no ha sido necesario disponer de capacidad de producción adicional, ni se ha producido un impulso legislativo en este sentido.

Con los insumos y productos del sector de cloroálcalis, también cabe señalar la especial importancia que tienen los aspectos de seguridad relacionados con la producción, manipulación y almacenamiento del cloro.

Conclusiones relativas a las mejores técnicas disponibles (MTD)

Se considera que la MTD para la producción de cloroálcalis es la tecnología de membrana. También la tecnología de diafragma sin amianto puede considerarse MTD. El consumo total de energía asociado a las MTD para producir cloro gaseoso y un 50% de sosa cáustica es inferior a 3.000 kWh (C.A.) por tonelada, si se excluye la licuefacción del cloro, e inferior a 3.200 kWh (C.A.) por tonelada, si se incluye su licuefacción y evaporación.

Todo tipo de instalaciones

Las mejores técnicas disponibles para fabricar cloroálcalis son, por ejemplo:

- Sistemas de gestión que reduzcan los riesgos que conlleva el funcionamiento de una fábrica de cloroálcalis para el medio ambiente, la salud y la seguridad. El nivel de riesgo debe tender a cero. Estos sistemas de gestión deben incluir:
 - formación de personal,
 - identificación y evaluación de los principales riesgos,
 - instrucciones para un funcionamiento seguro,
 - planificación de emergencias y registro de accidentes y conatos de accidente,
 - mejora continua, con realimentación de información y aprendizaje de la experiencia.
- Un sistema destructor de cloro diseñado para absorber toda la producción de la sala de pilas en caso de trastorno del proceso hasta que se pueda parar la fábrica. El sistema de absorción evita las emisiones de cloro gaseoso en caso de emergencia o de funcionamiento irregular de la fábrica.

El sistema de absorción debe estar diseñado para reducir el cloro que contiene el gas emitido a un nivel inferior a 5 mg/m³ en el peor de los casos.

Todos los flujos de gases de escape clorados deben dirigirse al sistema de absorción. El nivel de emisión de cloro a la atmósfera asociado a la MTD con la instalación en servicio normal es inferior a 1 mg/m³ en caso de licuefacción parcial e inferior a 3 mg/m³ en caso de licuefacción total.

No deben realizarse vertidos sistemáticos de hipoclorito a las aguas desde el sistema destructor de cloro.

-
- Reducir al mínimo el consumo o evitar los vertidos de ácido sulfúrico por medio de una o más de las siguientes opciones o sistemas equivalentes:
 - reconcentración in situ, en los evaporadores de circuito cerrado,
 - aprovechamiento del ácido usado para controlar el pH del proceso y de los flujos de aguas residuales,
 - vender el ácido usado a un usuario que acepte esta calidad de ácido,
 - enviar el ácido usado a un fabricante de ácido sulfúrico para su reconcentración.

Si el ácido sulfúrico se reconcentra in situ en los evaporadores de circuito cerrado, el consumo puede reducirse a 0,1 kg de ácido por tonelada de cloro producida.

- Reducir al mínimo los vertidos de oxidantes libres a las aguas mediante:
 - reducción catalítica en lecho fijo,
 - reducción química,
 - cualquier otro método de eficiencia equivalente.

El nivel de emisión de los oxidantes libres a las aguas que se asocia a la MTD es inferior a 10 mg/l. A la hora de elegir el método de destrucción, deberá tenerse en cuenta su impacto ambiental global.

- Procesos de licuefacción y purificación del cloro exentos de tetracloruro de carbono.
- A fin de conservar los recursos, el hidrógeno debe utilizarse como producto químico de proceso o como combustible.

Instalaciones de pila de membrana

Las mejores técnicas disponibles en las instalaciones con pila de membrana son, por ejemplo:

- Reducir al mínimo los vertidos de clorato y bromato a las aguas mediante:
 - condiciones ácidas en el anolito (pH 1-2) para reducir al mínimo la formación de clorato (ClO_3^-) y bromato (BrO_3^-),
 - destrucción del clorato en el circuito de salmuera para eliminarlo antes de purgar.

La acidez del anolito es un parámetro de diseño de estas instalaciones que no puede ajustarse sin afectar al funcionamiento de la pila de membrana. Si no se elige esta opción, puede ser necesario disponer de un descomponedor de clorato para eliminar éste antes de purgar. El nivel de clorato asociado a la MTD en el circuito de salmuera es de 1 a 5 g/l y el nivel de bromato es de 2 a 10 mg/l (obsérvese que el nivel de bromato depende del nivel de bromuro en la sal).

- Manipulación apropiada de las membranas y juntas usadas.

Instalaciones de pila de mercurio

Se considera que la mejor técnica disponible para las instalaciones de pila de mercurio es su transformación a la tecnología de pila de membrana.

Durante la vida útil que reste a estas instalaciones, deberán adoptarse todas las medidas posibles para proteger el medio ambiente en su conjunto. Las pérdidas de mercurio a la atmósfera, a las aguas y con los productos de las mejores instalaciones de este tipo oscilan entre 0,2 y 0,5 g de Hg por tonelada de capacidad de cloro, como promedio anual. La mayoría de las pérdidas de mercurio se producen a través de los diversos residuos del proceso. Deberán adoptarse medidas para reducir al mínimo las emisiones de mercurio actuales y futuras que puedan generarse

durante las operaciones de manipulación, almacenamiento, tratamiento y eliminación de los residuos contaminados por mercurio. El desmantelamiento de estas plantas deberá llevarse a cabo de manera que se evite su impacto ambiental durante y después del proceso de cierre, además de proteger la salud humana. El capítulo 1.2 contiene más detalles acerca de las técnicas disponibles para prevenir o reducir las emisiones, la manipulación y el tratamiento de residuos, el consumo de energía, el desmantelamiento de las instalaciones de pila de mercurio y su transformación a la tecnología de pila de membrana.

Instalaciones de pila de diafragma con amianto

La mejor técnica disponible para las instalaciones de pila de diafragma con amianto es su transformación a la tecnología de pila de membrana o, cuando se cumpla el criterio de consumo de energía, el uso de diafragmas sin amianto.

Durante la vida útil que reste a estas instalaciones, deberán adoptarse todas las medidas posibles para proteger el medio ambiente en su conjunto. El capítulo 4.3 contiene más detalles acerca de las técnicas disponibles para prevenir o reducir las emisiones, los residuos y el consumo de energía en este tipo de instalaciones.