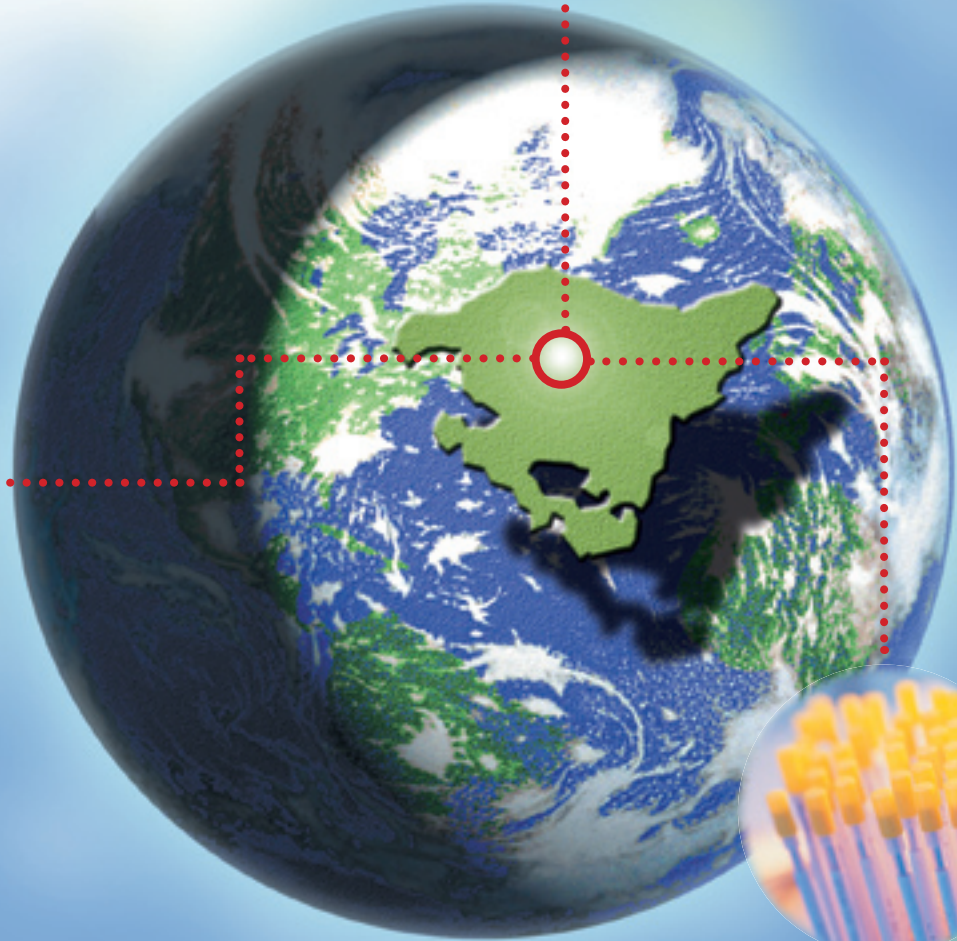




SECTOR QUÍMICO

11



# Guía Técnica para la Medición, Estimación y Cálculo de las Emisiones al Aire

- Ley 16/2002 de 1 de julio de Prevención y Control de la Contaminación - IPPC
- Inventario EPER. Decisión de la UE de 17 de julio de 2000

**EDITA:**

© IHOBE – Sociedad Pública de Gestión Ambiental

**INFORME REALIZADO POR**

Fundación Labein para IHOBE, S.A.

Noviembre 2005

# PRESENTACIÓN

---

La Directiva 96/61/CE, del Consejo del 24 de Septiembre, relativa a la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación, conocida como **IPPC**, ha planteado un enfoque innovador en materia de legislación medioambiental por incorporar conceptos tales como su enfoque integrado e integrador considerando el medio ambiente como un conjunto, incluir el establecimiento de límites de emisión revisables periódicamente en base a las mejores técnicas disponibles, el intercambio de información y la transparencia informativa, la autorización integral, etc.

Asimismo, esta Directiva incluye en su artículo 15 la realización de un inventario europeo de emisiones y fuentes responsables (EPER). Este inventario EPER queda implementado mediante la Decisión 2000/479/CE y requiere que cada Estado miembro recopile los datos de 50 sustancias contaminantes procedentes de las fuentes industriales afectadas por la Directiva IPPC (Anexo I) para su envío a la Comisión Europea.

En su realización debe incluir las emisiones totales anuales (kg/año) al agua y la atmósfera de todos los contaminantes cuyos valores límites umbrales se hayan superado. Tanto los contaminantes como los valores límite umbrales se especifican en el anexo II de la decisión, y pueden ser estimados, medidos o calculados.

En este marco, esta Guía constituye una de las herramientas de la Estrategia Ambiental Vasca de Desarrollo Sostenible 2002-2020 que se está implantando en nuestro País con el fin de desarrollar una política ambiental acorde con la de la Unión Europea bajo la coordinación del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco y de acuerdo a los imperativos de la Ley 3/1988, de 27 de febrero, General de Protección del Medio Ambiente en el País Vasco.

Para la realización de esta guía se han tenido en cuenta los procesos existentes en el País Vasco. Cualquier uso fuera de este ámbito geográfico podría incurrir en errores.

# AGRADECIMIENTOS

---

Agradecemos a todas las empresas del sector, en el País Vasco, por haber realizado aportaciones a esta guía, trasladándonos su conocimiento y experiencia en el sector.

Sin el apoyo de las empresas esta guía no habría sido posible.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>PRESENTACIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>2</b>
<b>0.- OBJETO DE LA GUÍA .....</b>	<b>5</b>
<b>1.- LA DIRECTIVA/LEY IPPC y DECISIÓN EPER EN EL SECTOR.....</b>	<b>7</b>
1.1.- DIRECTIVA/LEY IPPC EN EL SECTOR .....	7
1.2.- DECISIÓN EPER EN EL SECTOR.....	12
1.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/ CÁLCULO/ESTIMACIÓN.....	14
<b>2.- QUÍMICA ORGÁNICA DE BASE .....</b>	<b>17</b>
2.1.- DESTILACIÓN DEL ALQUITRÁN DE HULLA .....	18
2.2.- FABRICACIÓN DE MATERIAS PLÁSTICAS DE BASE (POLÍMEROS, FIBRAS SINTÉTICAS, FIBRAS A BASE DE CELULOSA).....	20
2.3.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS AUXILIARES PARA LA FUNDICIÓN .....	29
2.4.- FABRICACIÓN DE LAMINADOS DE POLIMÉRICOS .....	31
2.5.- FABRICACIÓN DE PLASTIFICANTES Y ACETATOS.....	33
2.6.- PRODUCCIÓN DE JABONES, ÁCIDOS GRASOS, DETERGENTES .....	35
2.7.- FABRICACIÓN DE ACELERANTES DE VULCANIZACIÓN Y ANTIOXIDANTES PARA LA PROTECCIÓN DE ELASTOMEROS .....	41
2.8.- FABRICACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS.....	42
2.9.- IDENTIFICACIÓN DE EMISIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA .....	43
<b>3.- QUÍMICA INORGÁNICA DE BASE .....</b>	<b>45</b>
3.1.- FABRICACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO .....	46
3.2.- ÁCIDO SULFÚRICO.....	49
3.3.- ELECTROLISIS EN CÉLULAS DE MEMBRANA .....	53
3.4.- FABRICACIÓN DE GASES (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , AR, CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, GASES REFRIGERANTES Y FLOCULANTES, HCL).....	56
3.5.- FABRICACIÓN DE PIGMENTOS INORGÁNICOS (ÓXIDOS METÁLICOS, NO METALES Y OTROS COMPUESTOS INORGÁNICOS) .....	63
3.6.- FABRICACIÓN DE AGLUTINANTES INORGÁNICOS/ANHÍDRIDO SILÍCICO/ZEOLITAS .....	64
3.7.- FABRICACIÓN DE SALES.....	66
3.8.- FABRICACIÓN DE PILAS Y BATERÍAS DE PILAS .....	67
3.9.- FABRICACIÓN NEGRO DE CARBONO.....	69

---

<b>4.- FERTILIZANTES SIMPLES O COMPUESTOS A BASE DE N, P, K.....</b>	<b>73</b>
4.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO.....	73
4.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES ...	75
<b>5.- PRODUCTOS DE BASE FITOFARMACÉUTICOS Y BIOCIDAS.....</b>	<b>77</b>
5.1.- FABRICACIÓN DE PLAGUICIDAS.....	77
<b>6.- MEDICAMENTOS DE BASE .....</b>	<b>79</b>
6.1.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS.....	79
<b>7.- FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS.....</b>	<b>83</b>
7.1.- FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS .....	83
<b>8.- PROCESOS DE COMBUSTIÓN .....</b>	<b>89</b>
<b>9.- EVALUACIÓN DE LAS EMISIONES .....</b>	<b>93</b>
<b>10.- CÁLCULO DE LAS EMISIONES. EJEMPLO PRÁCTICO .....</b>	<b>97</b>
10.1.- CÁLCULO DE EMISIONES MEDIANTE BALANCE DE MASA .....	98
10.2.- CÁLCULO DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDAS DE EMISIÓN .....	100
10.3.- CÁLCULO DE EMISIONES A PARTIR DE FACTORES DE EMISIÓN ...	102
<b>11.- BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>105</b>
<b>I. LEGISLACIÓN APLICABLE (VIGENTE Y FUTURA) .....</b>	<b>109</b>
<b>II. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS</b>	<b>119</b>
<b>III. ESPECIFICACIONES INFRAESTRUCTURA DE MEDICIONES .....</b>	<b>133</b>
<b>IV. ENLACES DE INTERÉS .....</b>	<b>139</b>
<b>V. LISTADO DE GUÍAS SECTORIALES .....</b>	<b>143</b>

## 0.- OBJETO DE LA GUÍA

El objeto de la presente **Guía EPER Aire** es proporcionar una herramienta de carácter práctico, útil para el Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco y para el sector de la CAPV, para que las empresas y entidades del sector “Químico” afectadas por la “Ley 16/2002, de 1 de Julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación” (ley IPPC), puedan identificar los parámetros contaminantes, sus características y sus métodos de medición, estimación y cálculo.

Con esta guía, las empresas se encuentran en disposición de poder reportar al Órgano Ambiental de la CAPV, con métodos previamente validados, tanto a partir de datos de mediciones, como de los factores de emisión aquí recopilados, o por métodos de estimación para los casos de no disponer de ninguno de los otros datos.

Este Guía incluye información complementaria, también de carácter práctico sobre equipos de medida de emisiones, instalaciones (chimeneas instalación para toma de muestras) y metodología de medición y análisis.

El Sector Químico en la CAPV presenta una amplia gama de procesos, cada uno de los cuales tiene sus propias especificidades, ya que en gran parte de los casos cada proceso es específico de la propia empresa. Debido a ello, en la presente guía se plantean con mayor grado de detalle la información (descripción del proceso, factores de emisión, etc) de aquellos procesos químicos más estandarizados. Para el resto de procesos, en los que su especificidad juega un papel importante, únicamente se presenta una descripción general sin entrar en detalles dado que generalmente no se dispone de factores de emisión. Estos procesos pueden en general utilizar el Plan de Gestión de Disolventes para el cálculo de sus emisiones, y/o las mediciones de emisión en chimenea (bien autocontrol, bien control externo).





## 1.- LA DIRECTIVA/LEY IPPC Y DECISIÓN EPER EN EL SECTOR

### 1.1.- DIRECTIVA/LEY IPPC EN EL SECTOR

El control integrado de la contaminación descansa fundamentalmente en la autorización ambiental integrada, nueva figura de intervención administrativa que sustituye y aglutina al conjunto disperso de autorizaciones de carácter ambiental exigibles hasta el momento, atribuyéndole así un valor añadido, en beneficio de los particulares, por su condición de mecanismo de simplificación administrativa.

Las autorizaciones ambientales que resultan derogadas a la entrada en vigor de la ley son las de producción y gestión de residuos, incluidas las de incineración, vertidos a las aguas continentales de cuencas intracomunitarias y vertidos al dominio público marítimo-terrestre, desde tierra al mar, y contaminación atmosférica. Se deroga asimismo el régimen de excepciones en materia de vertido de sustancias peligrosas.

El sector "**Químico**" queda identificado a efectos de la ley IPPC según los epígrafes recogidos a continuación.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC y Decisión EPER	Código NOSE-P	Proceso NOSE-P
<p>4.1: "Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base"</p> <p>a) hidrocarburos simples (lineales o cíclicos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos);  b) hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, ésteres, acetatos, éteres, peróxidos, resinas, epóxidos;  c) hidrocarburos sulfurados;  d) hidrocarburos nitrogenados, en particular aminas, amidas, compuestos nitrosos, nítricos o nitratos, nitrilos, cianatos e isocianatos;  e) hidrocarburos fosforados;  f) hidrocarburos halogenados;  g) compuestos orgánicos metálicos;  h) materias plásticas de base (polímeros, fibras sintéticas, fibras a base de celulosa);  i) cauchos sintéticos;  j) colorantes y pigmentos;  k) tensioactivos y agentes de superficie.</p>	105.09	Fabricación de productos químicos orgánicos (Industrias químicas)
	107.03	Fabricación de productos orgánicos a base de disolventes (Uso de disolventes)
<p>4.2: "Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base"</p> <p>a) gases y, en particular, el amoníaco, el cloro o el cloruro de hidrógeno, el flúor o fluoruro de hidrógeno, los óxidos de carbono, los compuestos del azufre, los óxidos del nitrógeno, el hidrógeno, el dióxido de azufre, el dicloruro de carbonilo;  b) ácidos y, en particular, el ácido crómico, el ácido fluorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico, el ácido clor-hídrico, el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico fumante, los ácidos sulfurados;  c) bases y, en particular, el hidróxido de amonio, el hidróxido potásico, el hidróxido sódico;  d) sales como el cloruro de amonio, el clorato potásico, el carbonato potásico (potasa), el carbonato sódico (sosa), los perboratos, el nitrato argéntico,;  e) no metales, óxidos metálicos u otros compuestos inorgánicos como el carburo de calcio, el silicio, el carburo de silicio.</p>	105.09	Fabricación de productos químicos inorgánicos 9 fertilizantes en base N, P, K (Industrias químicas)
<p>4.3: "Instalaciones químicas para la fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos)".</p>		
<p>4.4: "Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas".</p>	105.09	Fabricación de plaguicidas o explosivos (Industrias químicas)
<p>4.5: "Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base".</p>	107.03	Fabricación de productos farmacéuticos (Uso de disolventes)
<p>4.6: "Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos".</p>	105.09	Fabricación de plaguicidas o explosivos (Industrias químicas)

Entendiéndose como:

**Instalación:** Unidad técnica y estacionaria, en la que se realizan una o varias de las actividades relacionadas en el anexo I de la Directiva de IPPC, y cualquier otra actividad que tenga una relación técnica directa con las actividades que se llevan a cabo en el establecimiento y que puedan afectar a las emisiones y a la contaminación.

**Actividad del anexo I:** Actividad relacionada en el anexo I de la Directiva de IPPC, de acuerdo a las categorías especificadas en el anexo A3 de la guía EPER.

**Complejo:** Establecimiento industrial que dispone de una o más instalaciones en las que el titular realiza una o varias actividades del anexo I.

De acuerdo con la Ley IPPC de 1 de Julio de 2.002 (transposición de Directiva IPPC al estado español):

- \* Las instalaciones existentes dispondrán de un **período de adaptación hasta el 30 de octubre de 2.007**, fecha en la que deberán contar con la pertinente autorización ambiental integrada.
- \* La **autorización ambiental integrada** se concede **por un plazo máximo de 8 años** y se renovará por período sucesivo, previa solicitud del interesado. El titular de la instalación **deberá solicitar su renovación con una antelación mínima de 10 meses** antes del vencimiento de su plazo de vigencia.

**OBLIGACIONES DE LOS TITULARES DE LAS INSTALACIONES Y CONTENIDO DE LA AUTORIZACIÓN AMBIENTAL INTEGRADA**

Los titulares de las instalaciones en donde se desarrolle alguna de las actividades industriales incluidas en el ámbito de aplicación de esta ley deberán:

- ❑ Disponer de la autorización ambiental integrada y cumplir las condiciones establecidas en la misma.
- ❑ Cumplir las obligaciones de control y suministro de información previstas por la legislación aplicable y por la propia autorización ambiental integrada. Los titulares de las instalaciones notificarán, al menos una vez al año, a la CAPV, los datos sobre las emisiones correspondientes a la instalación (ver requisitos legales apdo 1.2).
- ❑ Comunicar al órgano competente para otorgar la autorización ambiental integrada:
  - cualquier modificación, sustancial o no, que se proponga realizar en la instalación;
  - la transmisión de su titularidad;
  - de cualquier incidente o accidente que pueda afectar al medio ambiente.
- ❑ Prestar la asistencia y colaboración necesarias a quienes realicen las actuaciones de vigilancia, inspección y control.
- ❑ Cumplir cualesquiera otras obligaciones establecidas en esta Ley y demás disposiciones que sean de aplicación.

En lo que se refiere a “Información, comunicación y acceso a la información”:

Los titulares de las Instalaciones **notificarán, al menos una vez al año**, a las Comunidades Autónomas en las que estén ubicadas, **los datos sobre las emisiones correspondientes a la instalación.**

La información que deberán facilitar los titulares de las instalaciones al organismo competente encargado de otorgar la autorización ambiental integrada, debe de tener el contenido mínimo siguiente:

- ❑ Las prescripciones que garanticen, en su caso, la protección del suelo, y de las aguas subterráneas.
- ❑ Los procedimientos y métodos que se vayan a emplear para la gestión de los residuos generados por la instalación.
- ❑ Las prescripciones que garanticen, en su caso, la minimización de la contaminación a larga distancia o transfronteriza.
- ❑ Los sistemas y procedimientos para el tratamiento y control de todo tipo de emisiones y residuos, con especificación de la metodología de medición, su frecuencia y los procedimientos para evaluar las emisiones.
- ❑ Las medidas relativas a las condiciones de explotación en situaciones distintas de las normales que puedan afectar al medio ambiente, como los casos de puesta en marcha, fugas, fallos de funcionamiento, paradas temporales o el cierre definitivo.

La autorización ambiental integrada podrá incluir excepciones temporales de los valores límite de emisión aplicables cuando el titular de la instalación presente alguna de las siguientes medidas que deberán ser aprobadas por la Administración competente e incluirse en la autorización ambiental integrada, formando parte de su contenido:

- ❑ Un plan de rehabilitación que garantice el cumplimiento de los valores límite de emisión en el plazo máximo de 6 meses.
- ❑ Un proyecto que implique una reducción de la contaminación.

## 1.2.- DECISIÓN EPER EN EL SECTOR

La Decisión 2.000/479/CE de la Comisión, se conoce como Decisión EPER. Si bien de ella se derivan requisitos fundamentalmente para los Estados miembros, esta Decisión afecta directamente a los diferentes sectores industriales. Los Estados miembro deberán realizar el Inventario en el ámbito de su territorio y notificar a la Comisión los datos correspondientes. La recopilación de datos se hará a partir de la información suministrada, principalmente, por la Industria. Para el caso de la CAPV, la competencia en materia medioambiental está transferida desde el estado español al órgano competente en esta materia dentro de nuestra comunidad autónoma.

Los requisitos legales derivados de la Decisión EPER se recogen en la siguiente tabla:

Requisitos legales derivados de la DECISIÓN EPER	
<b>¿A quién obliga la DECISIÓN?</b>	
<input type="checkbox"/>	<b>La Decisión EPER</b> obliga a los Estados miembros, los cuales son los responsables de recabar los datos de las instalaciones.
<b>¿A qué obliga la DECISIÓN?</b>	
<input type="checkbox"/>	La Decisión obliga a notificar a la Comisión las emisiones a la atmósfera y al agua que generan todos los complejos individuales en los que se lleven a cabo una o más actividades industriales de las que figuran en el Anexo I de la Directiva IPPC.
<b>¿Sobre qué emisiones se debe notificar?</b>	
<input type="checkbox"/>	Se deben de incluir las emisiones a la atmósfera y al agua de la lista de 50 contaminantes recogidos en el Anexo I de la Decisión.
<b>¿Cómo se debe notificar?</b>	
<input type="checkbox"/>	Se seguirá el esquema incluido en el formulario de notificación que se recoge en el Anexo A2 de la Decisión EPER.
<b>¿Cada cuánto tiempo hay que notificar?</b>	
<input type="checkbox"/>	En principio cada 3 años, correspondiendo el primer informe a Junio de 2003 con los datos sobre emisiones de los años 2001 o en su defecto de los años 2000 ó 2002. A partir de 2008 tendrá carácter anual notificándose a la Comisión en el mes de diciembre del año correspondiente.
<b>¿A quién afecta la Decisión EPER?</b>	
<input type="checkbox"/>	Aunque la Decisión obliga a los Estados miembro (son los responsables de implantar el EPER a nivel estatal) los principales afectados son las industrias y entidades que realicen actividades IPPC y que emitan sustancias contaminantes de la lista contemplada en el anexo A1 de la Decisión.

Para más información ver:

[www.eper-euskadi.net](http://www.eper-euskadi.net)

Umbral de emisión a la atmósfera	AIRE	Contaminantes/sustancias EPER	AGUA	Umbral de emisión a las aguas
Kg/año		<b>Temas medioambientales</b>		Kg/año
100.000	X	CH <sub>4</sub>		
500.000	X	CO		
100.000.000	X	CO <sub>2</sub>		
100	X	HFC1		
10.000	X	N <sub>2</sub> O		
10.000	X	NH <sub>3</sub>		
100.000	X	COVNM		
100.000	X	NOX (en NO <sub>2</sub> )		
100	X	PFC2		
50	X	SF <sub>6</sub>		
150.000	X	SOX (en SO <sub>2</sub> )		
		Nitrógeno total (en N)	X	50.000
		Fósforo total (en P)	X	5.000
Kg/año		<b>Metales y sus compuestos</b>		Kg/año
20	X	As y sus compuestos (en Arsénico elemental)	X	5
10	X	Cd y sus compuestos (en Cadmio elemental)	X	5
100	X	Cr y sus compuestos (en Cromo elemental)	X	50
100	X	Cu y sus compuestos (en Cobre elemental)	X	50
10	X	Hg y sus compuestos (en Mercurio elemental)	X	1
50	X	Ni y sus compuestos (en Níquel elemental)	X	20
200	X	Pb y sus compuestos (en Plomo elemental)	X	20
200	X	Zn y sus compuestos (en Cobre elemental)	X	100
Kg/año		<b>Sustancias organocloradas</b>		Kg/año
1.000	X	Dicloroetano 1,2 (DCE)	X	10
1.000	X	Diclorometano (DCM)	X	10
		Cloroalcanos (C10-13)	X	1
10	X	Hexaclorobenceno (HCB)	X	1
		Hexaclorobutadieno (HCBd)	X	1
10	X	Hexaclorociclohexano (HCH)	X	1
		Compuestos organohalogenados (en AOX)	X	1.000
0,001	X	PCDD+PCDF - dioxinas y furanos (en Teq) <sup>3</sup>		
10	X	Pentaclorofenol (PCP)		
2.000	X	Tetracloroetileno (PER)		
100	X	Tetraclorometano (TCM)		
10	X	Triclorobenceno (TCB)		
100	X	Tricloroetano -1,1,1 (TCE)		
2.000	X	Tricloroetileno (TRI)		
500	X	Tricloroemetano		
Kg/año		<b>Otros compuestos orgánicos</b>		Kg/año
1.000	X	Benceno		
		Benceno, Tolueno, etilbenceno, xilenos (en BTEX)	X	200
		Difeniléter bromado	X	1
		Compuestos organoestánicos (en Sn total)	X	50
50	X	Hidrocarburos aromáticos policíclicos <sup>4</sup>	X	5
		Fenoles (en C total)	X	20
		Carbono orgánico total - TOC (en C o DQO/3 total)	X	50.000
Kg/año		<b>Otros compuestos</b>		Kg/año
		Cloruros (en Cl totales)	X	2.000.000
10.000	X	Cloro y compuestos inorgánicos (en HCl totales)		
		Cianuros (en CN totales)	X	50
		Fluoruros (en F totales)	X	2.000
5.000	X	Flúor y compuestos inorgánicos (en HF)		
200	X	HCN		
50.000	X	PM <sub>10</sub>		
37		<b>Número de contaminantes</b>		26

<sup>1</sup> Suma de HFC23, HFC32, HFC41, HFC4310mee, HFC125, HFC134, HFC134a, HFC152a, HFC143, HFC143a, HFC227ea, HFC236fa, HFC245ca.

<sup>2</sup> Suma de CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, C-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>.

<sup>3</sup> TEQ: equivalentes de toxicidad, emisión de 17 isómeros de PCDD y PCDF relacionada con el isómero más tóxico 2,3,7,8 - CDD

<sup>4</sup> Suma de HAP 6 Borneff: Benzo(a)pireno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Fluoranteno, Indeno(1,2,3 - cd)pireno, Benzo(b)fluoranteno.

**Nota:** Los umbrales se refieren a cifras a partir de las cuales los Estados miembros tienen que reportar a Europa.

### 1.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/ CÁLCULO/ESTIMACIÓN

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

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

A continuación se definen los términos de **MEDIDO, CALCULADO y ESTIMADO**.

#### MEDIDO

: Dato de emisión con base en medidas realizadas utilizando métodos normalizados o aceptados; aunque sea necesario realizar cálculos para transformar los resultados de las medidas en datos de emisiones anuales. Un dato es medido cuando:

- ❑ Se deduce a partir de los resultados de los controles directos de procesos específicos en el Complejo, con base en medidas reales de concentración de contaminante para una vía de emisión determinada.
- ❑ Es el resultado de métodos de medida normalizados o aceptados.
- ❑ Se calcula con base en los resultados de un período corto y de medidas puntuales.

La fórmula general de aplicación a la hora de calcular las emisiones anuales (kg/año) a partir de medidas es la que a se indica a continuación:

Si concentración dada en mg/Nm<sup>3</sup>:

$$\text{Emisiones (kg/año)} = (\text{Concentración (mg/Nm}^3\text{)} \times \text{Caudal (Nm}^3\text{/h)} \times \text{Horas de funcionamiento anuales de la instalación})/10^6$$

Si concentración dada en ppm (partes por millón en volumen):



Bien aplicar la siguiente fórmula:

$$\text{Emisiones (kg/año)} = (\text{concentración [ppm]} \times \frac{\text{peso molecular contaminante} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{22,4 \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right]} \times \text{Caudal} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] \times \text{Horas de funcionamiento anuales de la instalación}) / 10^6$$

22,4 litros es el volumen de un mol en condiciones normales (273,15 K , y 101,3 Kpa).

O usar las siguientes relaciones de paso:

De	a	Multiplicar por
ppm NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	2,05
ppm SO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	2,86
ppm CO	mg/Nm <sup>3</sup>	1,25
ppm N <sub>2</sub> O	mg/Nm <sup>3</sup>	1,96
ppm CH <sub>4</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,71

### CALCULADO

Dato de emisión con base en cálculos realizados utilizando métodos de estimación aceptados nacional o internacionalmente y factores de emisión, representativos del sector industrial. Un dato es calculado cuando:

- ❑ Cálculos utilizando datos de actividad (como consumo de fuel, tasas de producción, etc.) y factores de emisión.
- ❑ Métodos de cálculo más complicados utilizando variables como la temperatura, radiación global, etc.
- ❑ Cálculos basados en balances de masas.
- ❑ Métodos de cálculo de emisiones descritos en referencias publicadas.

Como ejemplo de cálculo basándose en factores de emisión se presenta la tabla siguiente:

OPERACIÓN	FE (factor de emisión)
Cualesquiera proceso	Kg contaminante/t. Producto
	Kg contaminante/t. materia prima introducida
Combustión industrial	Kg contaminante/kWh GN
	Kg contaminante/Nm <sup>3</sup> GN
	Kg contaminante/termia GN
	Kg contaminante/t de combustible (fuel-oil, propano, gasóleo, carbón, coque,...)

**ESTIMADO**

Dato de emisión basado en estimaciones no normalizadas, deducido de las mejores hipótesis o de opiniones autorizadas. Un dato es estimado cuando:

- Opiniones autorizadas, no basadas en referencias disponibles publicadas.
- Suposiciones, en caso de ausencia de metodologías reconocidas de estimación de emisiones o de guías de buenas prácticas.

## 2.- QUÍMICA ORGÁNICA DE BASE

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.1. “*Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base*”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.1)	Epígrafes según Ley IPPC										
	4.1.a	4.1.b	4.1.c	4.1.d	4.1.e	4.1.f	4.1.g	4.1.h	4.1.i	4.1.j	4.1.k
CO	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
CO <sub>2</sub>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
HFC's	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
N <sub>2</sub> O				.							
NH <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
NMVOG	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
NOX	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SO <sub>x</sub>			.								
As							.			.	
Cd							.			.	
Cr							.			.	
Cu							.			.	
Hg						.	.			.	
Ni							.			.	
Pb							.			.	
Zn							.			.	
Dicloroetano-1,2 (DCE)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Diclorometano (DCM)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cloroalcanos (C10-13)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Hexaclorobenceno (HCB)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Hexaclorobutadieno (HCBd)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Hexaclorociclohexano (HCH)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Compuestos organohalogenados	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
PCDD+PCDF (dioxinas+furanos)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Pentaclorofenol (PCP)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tetracloroetileno (PER)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tetraclorometano (TCM)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Triclorobencenos (TCB)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tricloroetano-1,1,1 (TCE)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tricloroetileno (TRI)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Triclorometano	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Benceno	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Difeniléter bromado	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Compuestos organoestánicos	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cloro y sus compuestos inorgánicos						.					
PM <sub>10</sub>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes que la Decisión EPER señala como potenciales ni de los no señalados que potencialmente se podrían emitir.

#### Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC

4.1: "Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base"

- a) hidrocarburos simples (lineales o cíclicos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos);
- b) hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, ésteres, acetatos, éteres, peróxidos, resinas, epóxidos;
- c) hidrocarburos sulfurados;
- d) hidrocarburos nitrogenados, en particular aminas, amidas, compuestos nitrosos, nítricos o nitratos, nitrilos, cianatos e isocianatos;
- e) hidrocarburos fosforados;
- f) hidrocarburos halogenados;
- g) compuestos orgánicos metálicos;
- h) materias plásticas de base (polímeros, fibras sintéticas, fibras a base de celulosa);
- i) cauchos sintéticos;
- j) colorantes y pigmentos;
- k) tensioactivos y agentes de superficie.

## 2.1.- DESTILACIÓN DEL ALQUITRÁN DE HULLA

### 2.1.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

El alquitrán se destila para la fabricación de brea, aceites de tipo diverso y alquitranes reconstituídos.

Antes de su destilación, el alquitrán se prepara (se deshidrata y se calienta en un horno). Una vez caliente el alquitrán pasa a una columna de destilación, obteniendo:

- En cada una de las fracciones distintos tipos de aceite (criseno, antraceno, pesado, de naftalina y fenólico).
- Por cabeza se extraen los aceites ligeros y
- Por cola se obtiene brea.

Los productos obtenidos en la destilación se pueden someter a tratamientos posteriores en función del producto final deseado.

Así, para obtener la denominada “ brea de electrodos”, se eliminan los componentes ligeros de la brea por arrastre con vapor y posteriormente se somete a un calentamiento durante 24 horas. Durante este tratamiento se producen reacciones de condensación. Los vapores de cracking se condensan obteniendo los aceites del reactor.

Si además lo que interesa son los cresoles, naftalinas y aceite neutro (aceite libre de fenoles), el aceite medio –ligero se somete a los siguientes tratamientos:

Lavado con solución de sosa del aceite ligero-medio, obteniendo por una parte disolución de fenolato sódico y por otro el aceite neutro, que se separan por decantación.

El aceite neutro se enfría, cristalizando gran parte de la naftalina que contiene. La naftalina obtenida en esta etapa se denomina *naftalina bruta*. Esta naftalina se puede concentrar aún más si se funde y cristaliza, o bien se puede someter a un refino(lavado ácido, neutralización y destilación), para obtener *naftalina refinada* que se comercializa en estado líquido o en escamas.

La disolución de fenolato sódico se destila para la eliminación de impurezas que hubieran podido quedar retenidas. Los fenolatos se descomponen con ácido sulfúrico para obtener el ácido cresálico bruto que se somete a destilación fraccionada para obtener fenol, cresol y xilenoles como productos.

### **2.1.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES**

Las principales emisiones que tienen lugar durante la destilación del alquitrán son:

- Emisiones de compuestos orgánicos volátiles, entre los cuales se incluyen, el benceno y compuestos aromáticos policíclicos producidos en diversos puntos de la planta como pueden ser los condensadores, tanques de almacenamiento, válvulas de seguridad....
- Emisión de gases de combustión.

---

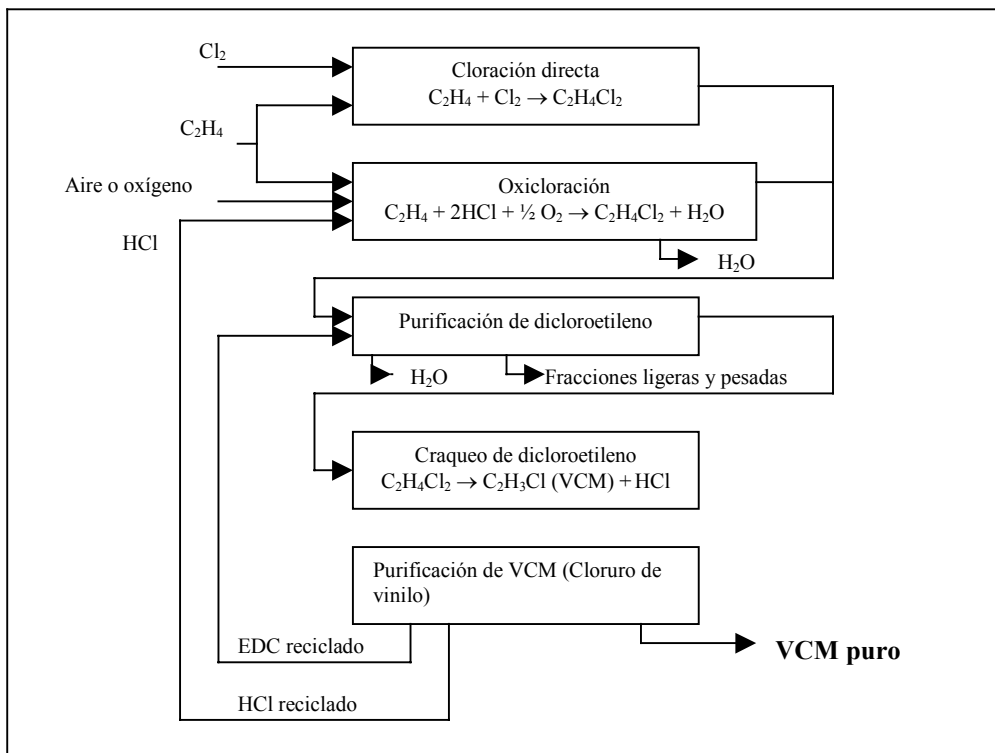
## 2.2.- FABRICACIÓN DE MATERIAS PLÁSTICAS DE BASE (POLÍMEROS, FIBRAS SINTÉTICAS, FIBRAS A BASE DE CELULOSA)

### 2.2.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

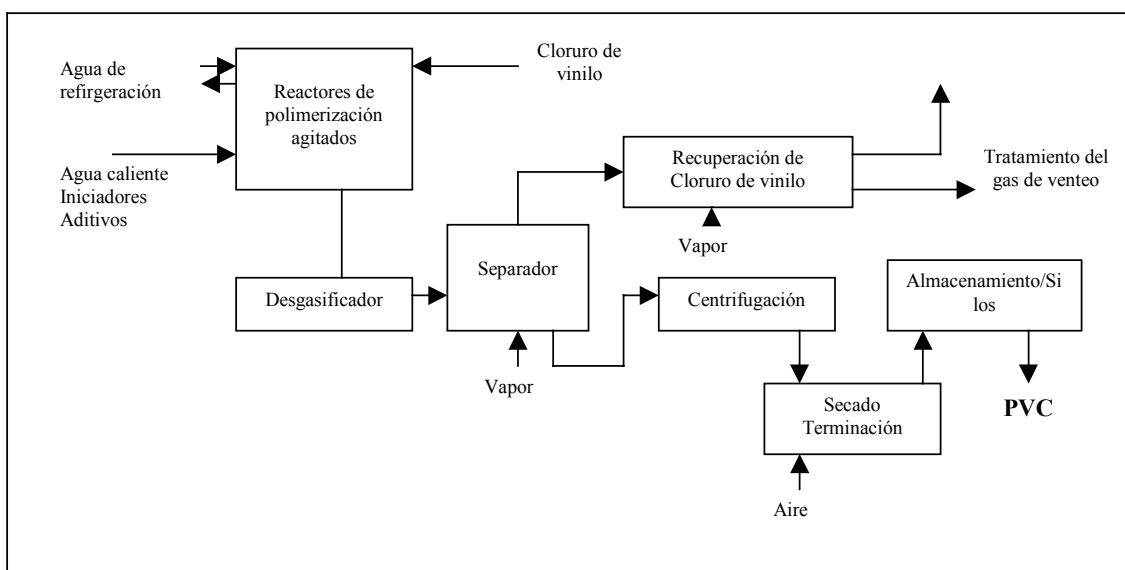
Las empresas que se encuentran en este subsector en la CAPV se dedican a la:

- Fabricación de Policloruro de vinilo en suspensión, emulsión, microsuspensión, en polvo (PVC).
- Fabricación de grana de poliestireno cristal y antichoque y espuma de poliestireno extruido en forma de paneles rígidos. Las principales aplicaciones están en electrodomésticos (frigoríficos), menaje-cocina, etc.
- Fabricación y transformación de espuma de poliuretano y poliéster en bloque continuo y fabricación de piezas de elastómeros. Fabricación de piezas de elastómeros: asientos, respaldos, reposacabezas para muebles y automóviles, colchones, etc.
- Polimerización por emulsión de resinas sintéticas. Fabricación de homolímeros vinílicos y estirénicos y copolímeros vinil-veova, vinil acrílico y vinil-olefina.
- Fabricación de fibras químicas, fibra cortada de poliamida 6, hilo continuo de poliamida 6, fibra cortada de poliéster tintado en masa, granulo de poliamida 6, lámina de PET. Las aplicaciones de la fibra de poliéster están en confección, decoración, rellenos, hogar y automoción. Las fibras de poliamida tiene aplicación en confección y decoración. El hilo de poliamida tiene su aplicación en ropa interior y confección. Las láminas de PET se dirigen principalmente al mercado alimentario y en menor medida al sector industrial.

Se presenta a continuación el diagrama de proceso para la producción de Cloruro de vinilo:



A continuación se presenta el diagrama de flujo de la producción de policloruro de vinilo (PVC).



La espuma flexible de poliuretano es un material de acolchado, completamente sintético, que se obtiene en virtud de la reacción química entre polioles tipo poliéter o poliéster y poliisocianatos empleando conjuntamente catalizadores y productos auxiliares y agua.

En la CAPV, la empresa que se dedica a la producción de espumas de poliuretano tiene 3 divisiones:

- Espuma éter
- Espuma éster
- Espuma aglomerada (se aprovechan los trozos y retales sobrantes durante la fabricación de espuma flexible de poliuretano)

La espuma flexible de poliuretano se obtiene en instalaciones espumadoras, de funcionamiento continuo. Los bloques se transforman después, por ejemplo, en planchas, láminas o elementos cortados a medida.

Las instalaciones para la fabricación de espuma flexible de poliuretano en bloque continuo son:

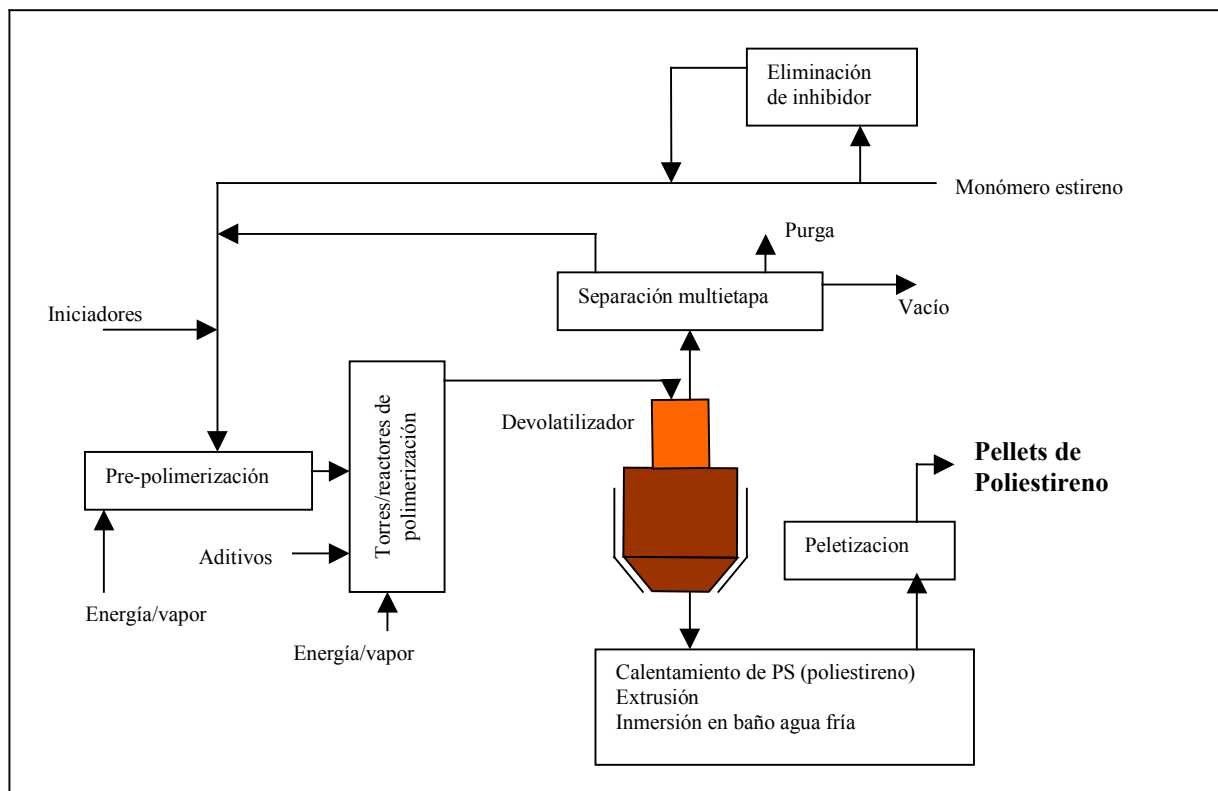


- Nave de fabricación: Depósitos de materias primas, Cinta transportadora, Máquina de espumar (espumadora), tronzadora de bloques.
- Nave de curado.
- Nave de almacén de bloques
- Nave de corte: corte a partir de bloque de sección rectangular (máquinas cortadoras continuas de carrusel, máquina de corte “peeling”)
- Nave de almacén de corte y embalaje

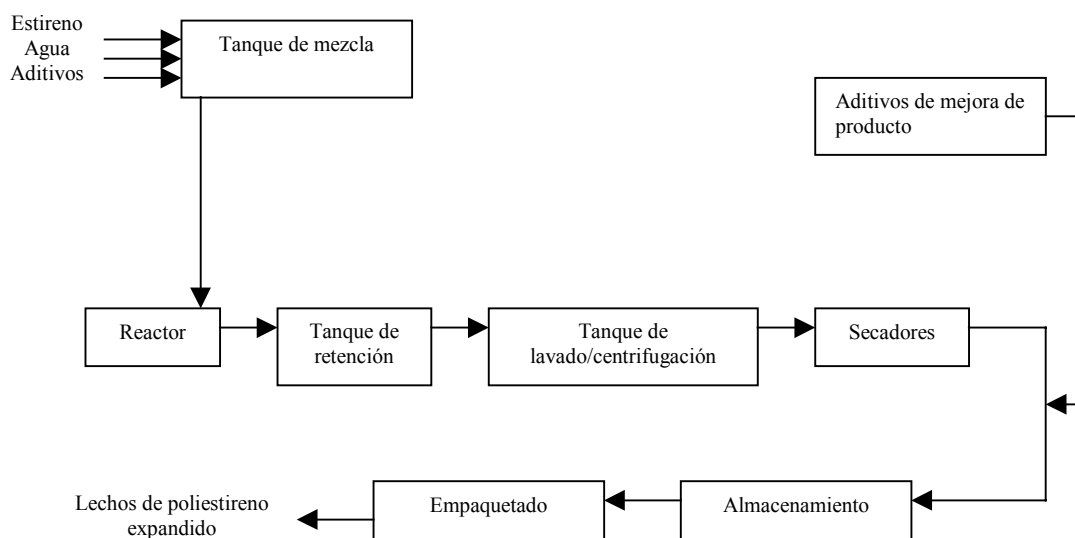
La fabricación de espuma rígida de poliuretano dispone de instalación de acabado de las piezas.

La fabricación de espumas aglomeradas (espuma moldeada) se realiza por colada y moldes. Los compuestos químicos son aplicados en un molde para lograr formas únicas. El proceso de moldeo no afecta mucho la forma de la espuma.

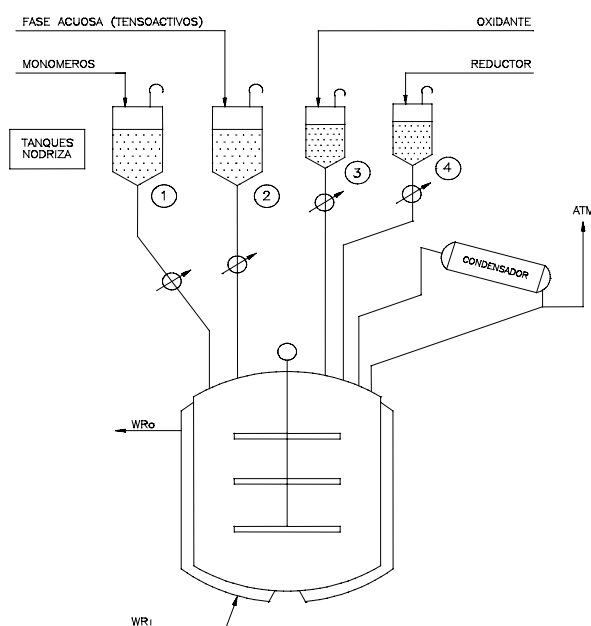
Se representa a continuación un diagrama de flujo general para la producción de poliestireno.



Se representa a continuación un diagrama de flujo simplificado para el proceso de suspensión en la producción de poliestireno expandido.



A continuación se ilustra un equipo de polimerización completo con 4 tanques nodriza:

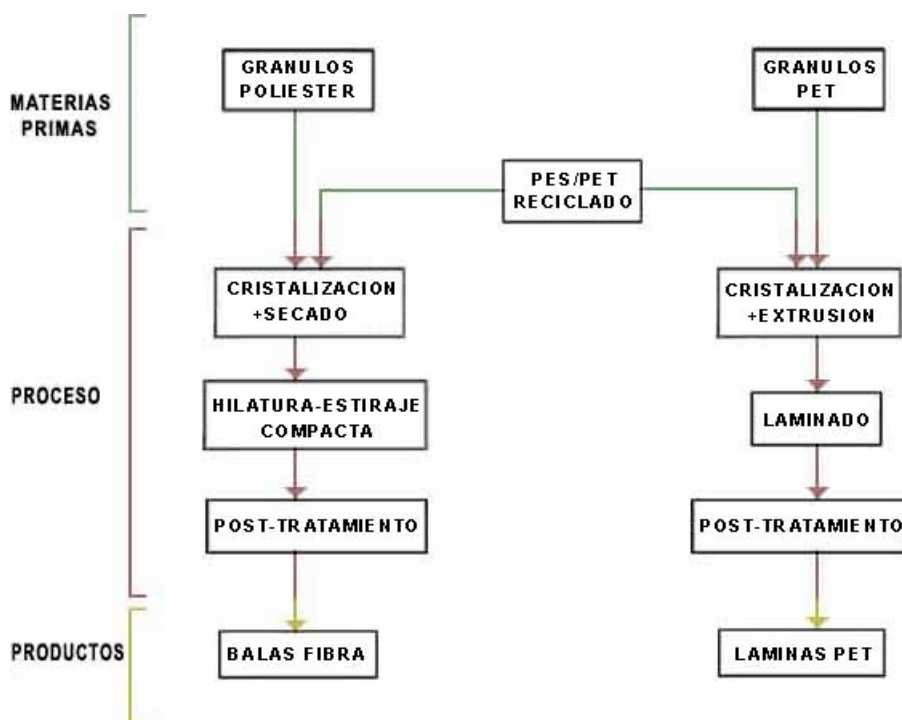


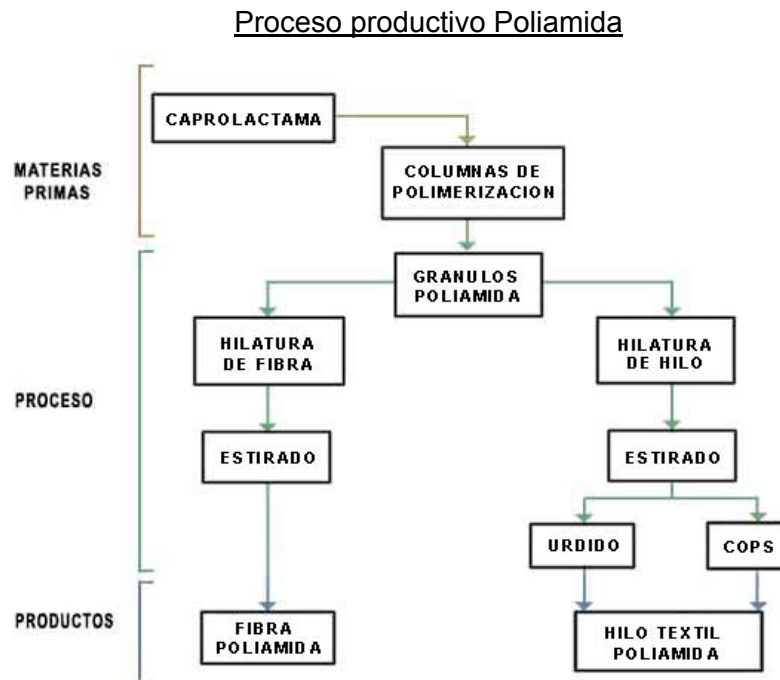
La instalación de la CAPV que se dedica a la fabricación de fibras textiles (poliamida 6, poliéster) engloba las siguientes instalaciones básicas de producción en el desarrollo de su actividad:

- Líneas de hilatura/estiraje compacta: fabricación de fibras de color y crudas para los sectores de no tejidos y automoción.
- Líneas de coextrusión láminas PET: fabricación de láminas crudas y de color.
- Líneas de granceado: fabricación de granzas. Recicla productos propios y ajenos.
- Líneas de polimerización continua de poliamida PA 6: fabricación fibra cortada y cable PA 6.
- Líneas de producción de hilo continuo de PA 6.

Se presentan a continuación los diagramas de proceso para la fabricación de fibra e hilo de poliamida, así como para la fabricación de láminas PET y fibras de poliéster.

#### Proceso productivo fibras de poliéster/láminas PET





### 2.2.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

- Emisiones de HFC por la utilización de HCFC en determinados procesos productivos.
- Emisiones propias de estireno (como VOC's) durante la producción de poliestireno.
- Emisiones propias de cloruro de vinilo durante la producción de PVC.
- Emisiones propias de ésteres y éteres (como VOC's) durante la producción de poliéster y poliuretano.
- Emisiones propias de acetato de vinilo, compuestos acrílicos (ácidos y ésteres como VOC's) durante la producción de homopolímeros y copolímeros vinílicos, vinil acrílicos
- Emisión de hidrocarburos aromáticos.
- Emisiones de PM<sub>10</sub> y gases de combustión.

### 2.2.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN

La evaluación de las emisiones da prioridad a la utilización de las medidas que las empresas puedan tener (autocontrol o control externo por OCA). No obstante, y como referencia, se proporcionan algunos factores de emisión de los que no se tiene constancia de cual es el grado de adaptación a los procesos particulares desarrollados en la CAPV.

Se facilitan factores de emisión referidos a la producción de PVC por emulsión y de Poliestireno

#### ☐ Policloruro de vinilo (PVC)

Emisiones	Valor máximo	Valor típico industrial	Buenas prácticas
	kg/t PVC		
Emisiones totales de Cloruro de Vinilo incluidas difusas	4,2	1,2	1
Polvo de PVC	0,47	0,25	0,2

#### ☐ Poliestireno (PS)

- Proceso discontinuo de producción de Poliestireno

Proceso	NMVOG (kg/ t de PS) - CAPV
Almacenamiento de monómero y tanque de alimentación de disolución	<b>0,09</b>
Emisiones intermitentes venteadas de proceso (llenado de reactores)	<b>0,12-1,35<sup>b</sup></b>
Venteo de condensador devolatilizador	<b>0,25-0,75<sup>a</sup></b>
Venteo de enfriamiento de PS extruido.	<b>0,15-0,3<sup>c</sup></b>

<sup>a</sup> La emisión dependerá del peso molecular del PS producido. Se tomará el límite superior del rango cuando se producen productos de peso molecular más bajos.

<sup>b</sup> La emisión dependerá del peso molecular del PS producido. Se tomará el límite superior del rango cuando se producen productos de peso molecular más bajos. El factor 0,12 está basado en una empresa operando 2 reactores discontinuos que se operan alternativamente en ciclos de 24 horas.

<sup>c</sup> La emisión dependerá del peso molecular del PS producido. Se tomará el límite superior del rango cuando se producen productos de peso molecular más bajos.

- Proceso continuo de producción de Poliestireno

Proceso	NMVOC (kg/ t de PS) - CAPV	
	Incontrolado	Controlado
Almacenamiento de estireno (monómero)	0,08	ND
Aditivos	0,001-0,002	
Almacenamiento etilbenceno	0,001	
Disolventes	0,008	
Venteo de condensador devolatilizador	0,05 <sup>c</sup> 2,96 <sup>e</sup>	0,04 <sup>d</sup>
Venteo de unidad de condensación de recuperación de etileno	0,05 <sup>c</sup> 0,13 <sup>e</sup>	ND
Venteo de enfriamiento de PS extruido	0,01 <sup>c</sup> 0,15 <sup>e,g,h</sup>	
TOTAL PLANTA	0,21 <sup>c</sup> 3,34 <sup>e</sup>	

<sup>c</sup> Para plantas que usan bombas de vacío.

<sup>d</sup> El condensador se usa aguas debajo de los condensadores primarios de proceso, incluye emisiones de disolventes. Plantas que usan bombas de vacío.

<sup>e</sup> Para plantas que usan chorro de vapor

<sup>g</sup> Plantas que usan un lavador orgánico para reducir las emisiones. Los compuestos orgánicos insolubles se queman como combustible.

<sup>h</sup> Este factor varía de manera significativa dependiendo del proceso general. Para procesos especialmente diseñados para minimizar las emisiones se reporta un factor de 0,0012 kg VOC/t PS

- Proceso in-situ de producción de Poliestireno expandido

Proceso	NMVOC (kg/ t de PS) - CAPV
Venteos de tanques de mezcla	0,13
Venteos de reactor	1,09 <sup>b</sup>
Venteos de tanques de retención	0,053
Venteos de lavado de tanques	0,023
Venteos de secado	2,77 <sup>b</sup>
Pérdidas de transporte y venteos de almacenamiento	1,3

<sup>b</sup> Todos los venteos de reactor y algunos venteos de secado son controlados en caldera. Los factores son anteriores al control

## 2.3.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS AUXILIARES PARA LA FUNDICIÓN

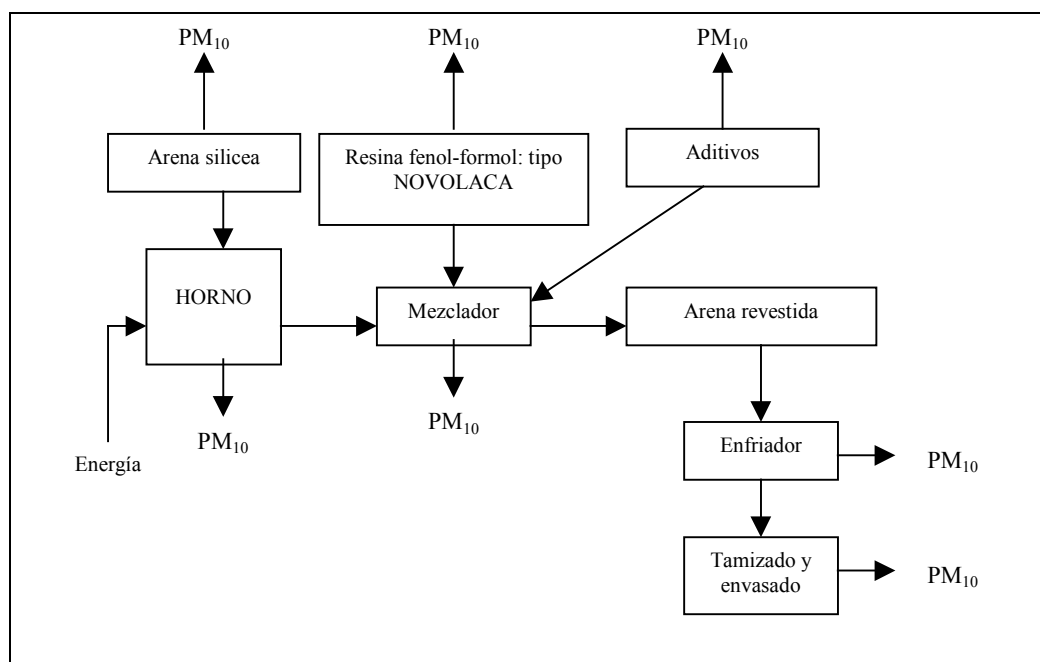
### 2.3.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Las empresas que se encuentran en este subsector en la CAPV se dedican a la:

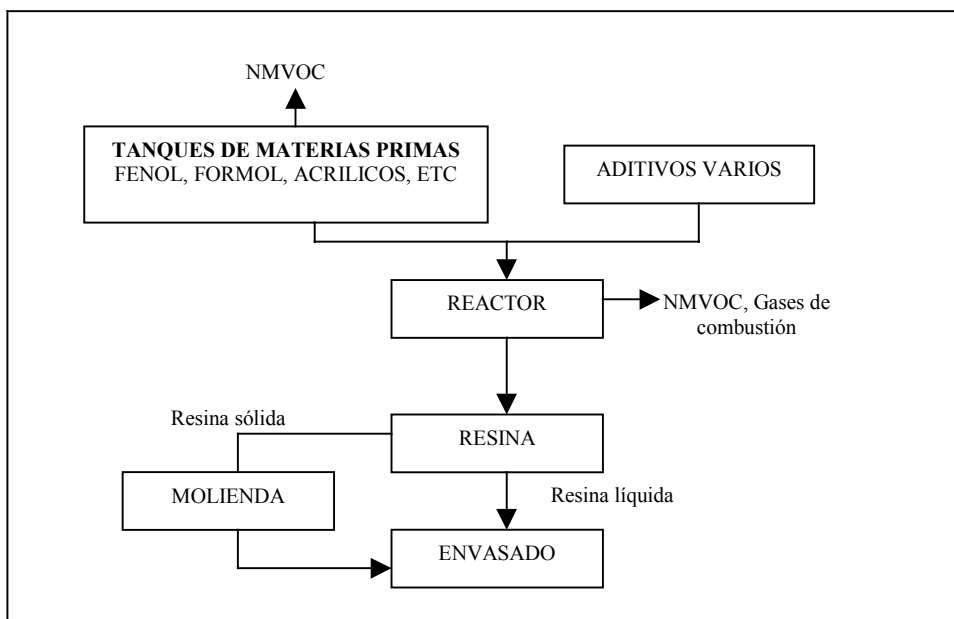
- Fabricación de productos químicos para la industria (principalmente la siderúrgica y de fundición): arena pre-revestida, resinas furánicas, fenólicas, formo-fenólicas, epoxy, cresol-formaldehído (**ver 2.3.1:** fabricación de resinas), pinturas refractarias de base grafito y zirconio, aglomerantes químicos para fundición, silicatos, ésteres, arenas de cromita y de olivino, briquetas de Si, Mn, Cr, Fe-Si-Mg, granallas, Inoculantes, nodulizantes, refractarios, crisoles, hulla preparada, antioxidantes, manguitos. Fabricación de polvos de moldeo fenólicos para la industria de electrodomésticos y menaje. Fabricación de formaldehído.

No todas las empresas fabrican todos los productos arriba mencionados. Cada empresa de las integrantes en este subsector se centra en determinados productos.

A continuación se presenta un diagrama general de flujo para la producción de arena pre-revestida.



A continuación se presentan diagrama general de flujo para la fabricación de resinas (fenólicas, furánicas, formo-fenólicas).



Las arenas de cromita y olivino, sólidos minerales inertes, por lo general se reciben a granel y se envasan directamente. Algunas empresas secan la arena de cromita antes de su envasado.

### 2.3.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las principales emisiones se van a centrar en NMVOC's debidos a la utilización de sustancias como metanol, formaldehído, fenol, acrilatos, hexametilendiamina, etc. Se pueden dar emisiones de  $\text{NH}_3$ , HF.

Se generan emisiones de  $\text{PM}_{10}$  y gases de combustión.



## 2.4.- FABRICACIÓN DE LAMINADOS DE POLIMÉRICOS

### 2.4.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

La empresa que en la CAPV se dedica a la fabricación de laminados de poliméricos tiene como actividad la fabricación de laminados decorativos de alta presión para revestimientos, laminados industriales para aplicaciones mecánicas y eléctricas, estratificados decorativos para suelos, etc. Fabricación de resinas para la industria del papel.

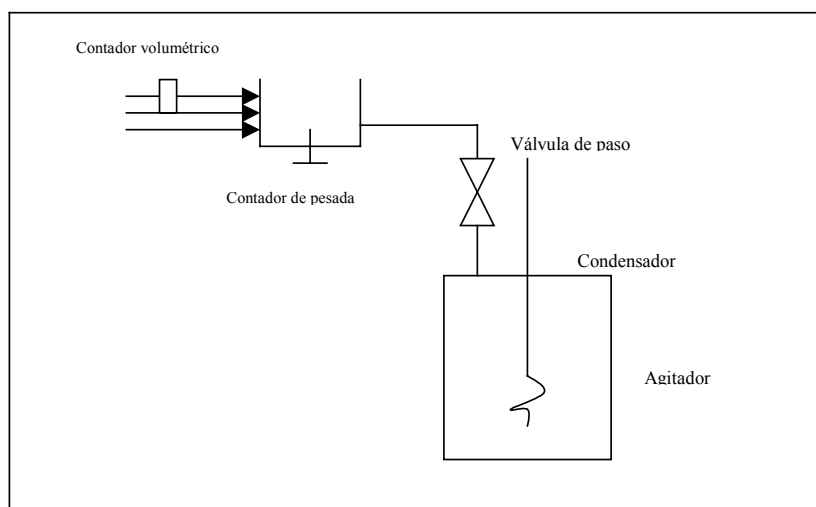
Las materias primas principales son el papel para impregnar y las materias necesarias para fabricar las resinas, como son el formol, fenol y la melanina.

En el proceso de fabricación, primero se fabrican las resinas y luego se impregna el papel con ellas. Posteriormente existe una fase de prensado, donde con calor y presión se endurece la resina impregnada en el papel.

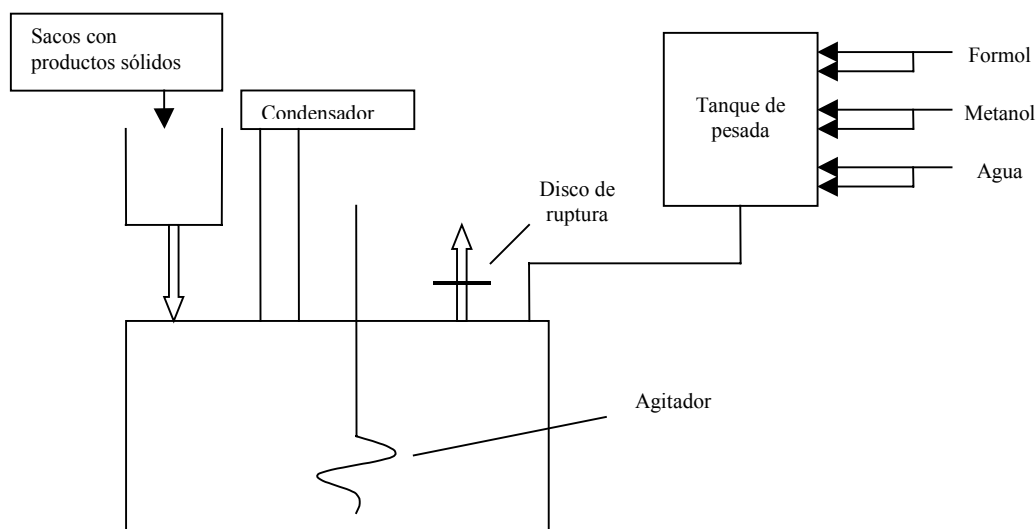
En la fase de acabado, se cortan y se fijan los bordes del laminado.

#### ❑ Fabricación de resinas

- Resinas fenólicas: utilizan como materias primas el fenol y el formol, y el NaOH como catalizador. Se fabrican de dos tipos, resinas fenólicas estándar o rígidas (termoestables), y resinas fenólicas termoconfortables (termoplásticas). A continuación diagrama de fabricación de las resinas en reactor:



- Resinas melamínicas: utilizan como materia prima básica la melamina y el formol. Además utiliza aditivos, como la acetiguanamina, el plastificante ketjenflex, el catalizador NaOH, humectantes y metanol como inhibidor de la reacción. También hay dos tipos de resinas: termoestables y termoplásticas. A continuación diagrama de fabricación de las resinas en reactor:



#### □ Laminado

El proceso de laminado consiste en la aplicación de presión y calor a los papeles impregnados con las distintas resinas. En el laminado continuo el papel que se impregna es una bobina continua. En el laminado discontinuo el papel que se impregna está en forma de láminas de una determinada longitud.

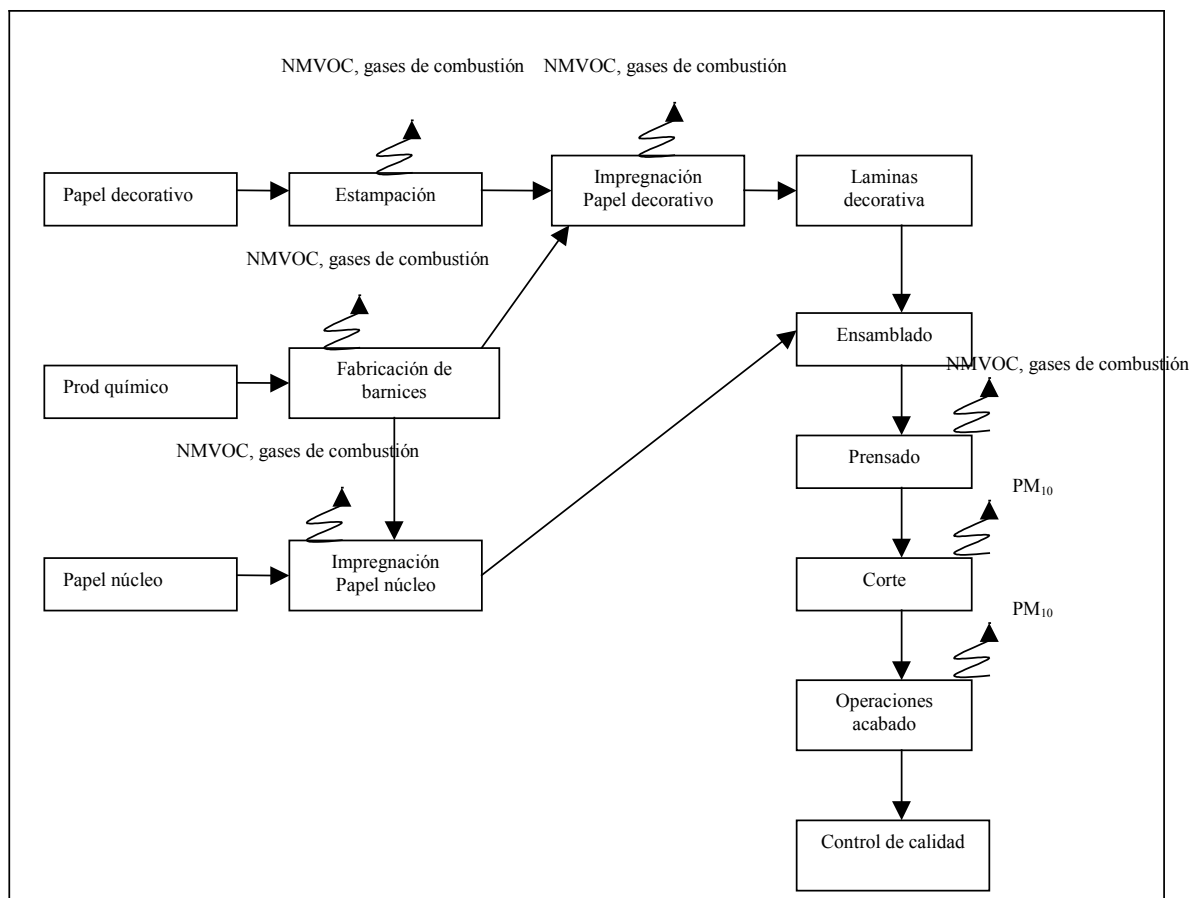
### 2.4.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las principales emisiones se van a centrar en NMVOC's debidos a la utilización de sustancias como metanol, formaldehído, fenol, isopropanol, etc.

Se generan gases de combustión principalmente en procesos de prensa e impregnadores.

Se generan emisiones de PM<sub>10</sub>.

A continuación se presenta un diagrama de flujo con los puntos donde se generan las emisiones más características.



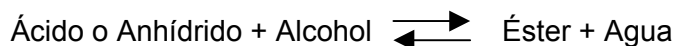
## 2.5.- FABRICACIÓN DE PLASTIFICANTES Y ACETATOS

### 2.5.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

La única empresa que hay en la CAPV desarrollando esta actividad se centra en dos líneas de fabricación y una línea de distribución:

- ❑ Unidad de plastificantes: fabrica plastificantes derivados del Anhídrido Ftálico, Anhídrido Maleico, y de ácidos como el Adípico, Sebácico o Trimetílico, esterificados con diferentes alcoholes.
- ❑ Unidad de acetatos: fabrica Acetato de Butilo, Acetato de Isobutilo, Acrilato de Butilo y Formiato de Butilo
- ❑ Distribución de compuestos orgánicos (tolueno, xileno, petrosol, etc)

El proceso de esterificación de los plastificantes se basa en la reacción química reversible que se produce entre un ácido o anhídrido determinado y el alcohol correspondiente que se utilice:



El proceso de esterificación conlleva dos fases:

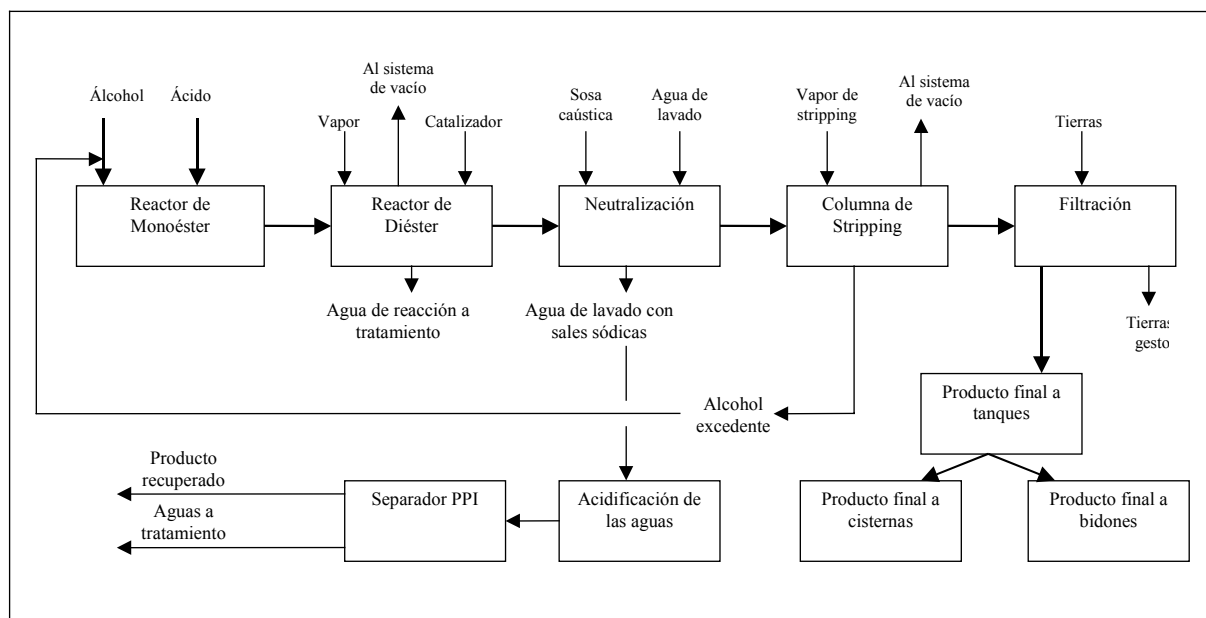
- Reacción exotérmica a presión atmosférica, en el reactor de carga, con formación del monoéster.
- Reacción endotérmica a vacío, en los reactores de esterificación calentados con vapor y en los que mediante la eliminación del agua producida en la reacción se evita la reversibilidad de la misma.

El proceso de esterificación para la fabricación de acetatos se lleva a cabo en dos reactores calentados con aceite térmico, en los que mediante la eliminación del agua producida en la reacción, se evita la reversibilidad de la misma.

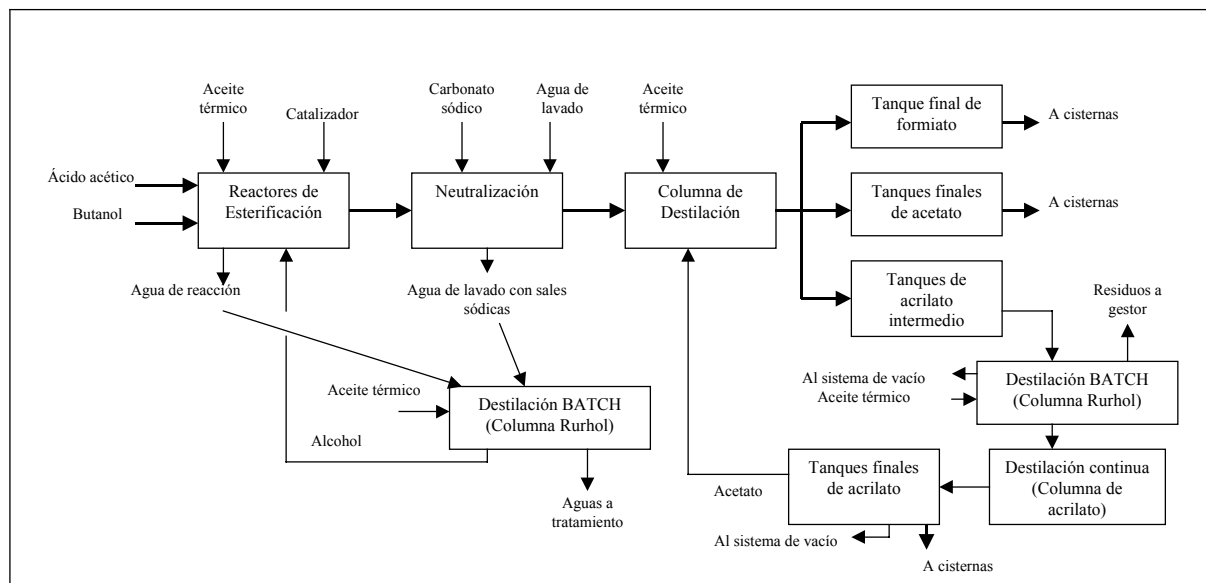


A continuación se presentan dos diagramas de proceso: fabricación de plastificantes y fabricación de acetatos.

### PROCESO DE PLASTIFICANTES



## PROCESO DE ACETATOS



### 2.5.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las principales emisiones se van a centrar en NMVOC's por la utilización principalmente de alcoholes considerados como tales. Se pueden emitir hidrocarburos aromáticos y alifáticos (NMVOC).

Se generan emisiones de PM<sub>10</sub> y gases de combustión.

## 2.6.- PRODUCCIÓN DE JABONES, ÁCIDOS GRASOS, DETERGENTES

### 2.6.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Las empresas que se encuentran en este subsector en la CAPV se dedican a producir:

**En lo que se refiere a la producción de ácidos grasos:** ácidos esteáricos, ácidos oleicos (regular, especial, vegetal, auto-emulsionable), ácidos grasos de Tall Oil, ácidos grasos de sebo destilados y no destilados. Y las principales aplicaciones serán: los ácidos grasos destilados en la producción de detergentes, industrias químicas (ésteres, etc). Los ácidos grasos no destilados en la producción de jabones.

**En lo que se refiere a la producción de jabones y detergentes,** se tiene como especialidad la fabricación de jabones y/o detergentes sólidos y en menor medida

jabones y/o detergentes líquidos: detergente en polvo para lavadora, antical y activador; detergente en dosis para lavadora; detergente en polvo a mano, jabón natural y escamas; lavavajillas en polvo normal y concentrado, abrillantador y sal; lejía, lejía + detergente y limpiador; detergente líquido para lavadora y prendas delicadas; suavizantes diluidos y concentrados; lavavajillas líquidos diluidos y concentrados

**La producción de ácidos grasos** se centra en el desdoblamiento y destilación de grasas, la concentración y destilación de glicerina, y el fraccionamiento e hidrogenación de ácidos grasos.

**La producción de jabones** parte de los ácidos grasos no destilados, mientras que **la producción de detergentes** parte de los ácidos grasos destilados.

La producción de ácidos grasos y jabones tiene las siguientes etapas principales:

1. Transformación de las materias primas:

- ✦ Refinación: eliminación de elevada acidez, olores desagradables, coloración excesiva, etc.
- ✦ Blanqueo.
- ✦ Fraccionamiento e Hidrogenación de ácidos grasos: obtención de producto de mejor calidad ya que se elimina el olor, el color, y el sabor, aumentando la conservación del producto. Aquí se obtiene la glicerina.

La fabricación de detergentes tiene la siguiente secuencia productiva:

*Tabla 1: Descripción de Procesos de Elaboración de Detergentes*

Etapas/Operación	Secuencia / Descripción
Sulfonación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparación de la mezcla ácida por medio de agitación y enfriamiento. Consiste en un proceso en cascada con anhídrido sulfónico y alquilbenceno.</li> </ul>
Neutralización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adición de Soda Caústica.</li> <li>• Dilución con Agua.</li> <li>• Recirculación de la base obtenida a través de un intercambiador de calor.</li> <li>• Enfriamiento en un tanque de agitación.</li> </ul>
Formulación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adición a la base cantidades determinadas de diversos componentes del detergente, formando de ésta manera la pasta. Se realiza en un tanque agitado.</li> <li>• Filtrado.</li> <li>• Recirculación.</li> </ul>
Secado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• División muy fina de las partículas de la pasta del tanque de recibo al pasar a través de un sistema de bombas de baja y alta presión.</li> <li>• Secado por medio de la aplicación de aire caliente.</li> <li>• Descarga del detergente seco.</li> </ul>

Etapa/Operación	Secuencia / Descripción
Clasificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reprocesamiento de los gruesos.</li> <li>• Perfumado de los finos.</li> <li>• Reprocesamiento de gruesos perfumados.</li> <li>• Envasado de finos perfumados.</li> </ul>

Figura 1: Diagrama de flujo del proceso continuo para producción de ácidos grasos y jabón

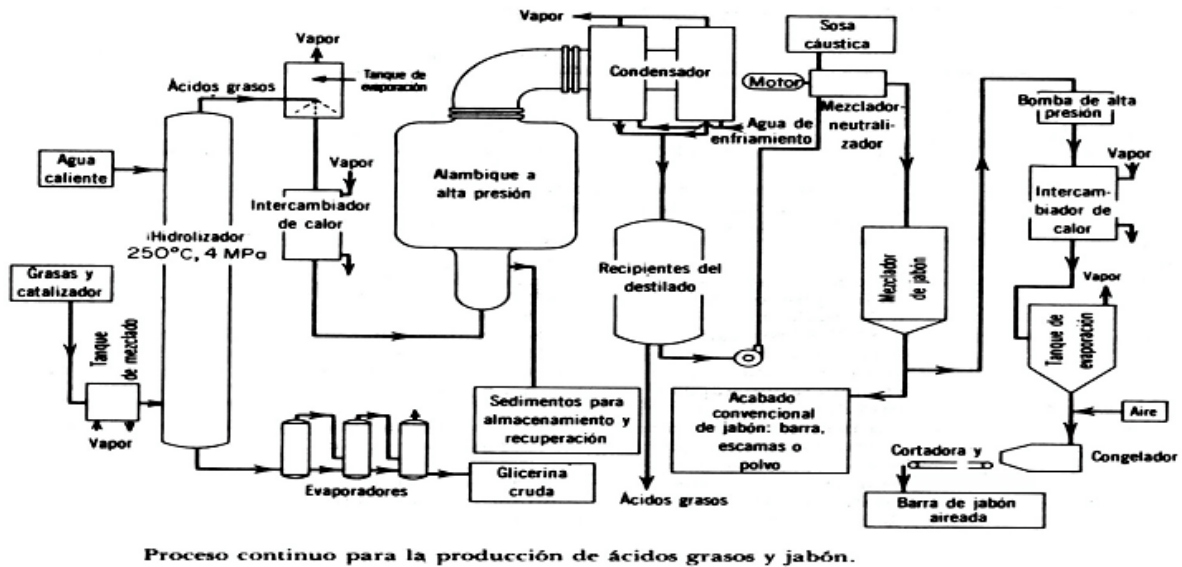
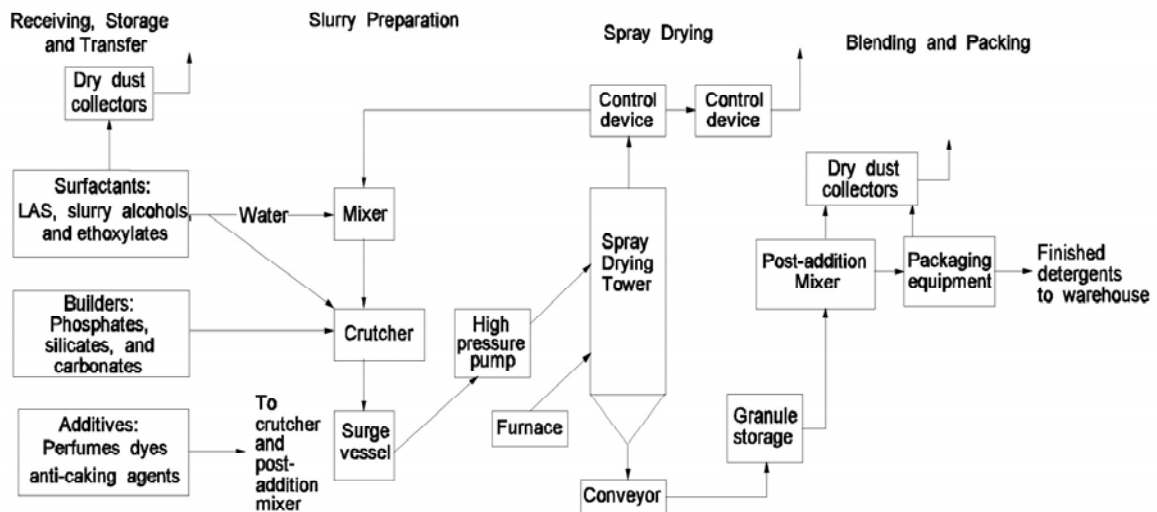


Figura 2: Diagrama de flujo general de la fabricación de detergente en torre de secado por atomización



## 2.6.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

### ✦ Fabricación de jabón

#### 1. PM<sub>10</sub>

Las operaciones que pueden envolver emisión de partículas son: dosificación, mezclado, secado, envasado y otras operaciones físicas.

La producción de jabón en polvo mediante secado por atomización es la principal fuente de polvo en la fabricación de detergentes sintéticos.

Los equipos de depuración de partículas suelen ser filtros de mangas o precipitadores electrostáticos.

#### 2. Olores

Las principales fuentes de olor son:

- Manipulación y almacenamiento de compuestos líquidos (incluyen sales y ácidos sulfónicos) y sulfatos.
- Conductos de ventilación.
- Corrientes residuales.
- Salidas de proceso a vacío.

Los olores procedentes de la torre de secado por atomización se pueden depurar mediante absorción con una solución ácida.

De forma general, el control de los olores se puede conseguir mediante la **absorción (scrubber)** de los humos de salida y si se hace necesario, con la **incineración** de los compuestos orgánicos (VOC's) restantes.

#### 3. Gases de combustión



## ✦ Fabricación de detergentes

### 1. PM<sub>10</sub>

Las emisiones de partículas se corresponden principalmente con partículas de detergente, aunque ciertas emisiones se corresponden con fosfatos, sulfatos y otros compuestos minerales.

**Se emiten principalmente en la Torre de secado por atomización.**

**También se emiten en básculas dosificadoras, mezcladores, y crutcher durante la dosificación y mezcla de los ingredientes secos y finos que formarán la mezcla.**

Se pueden generar ciertas emisiones del transporte, mezclado y envasado de los gránulos de detergente.

El transporte neumático de partículas finas genera emisiones cuando la corriente de aire se separa del sólido.

La captación de las partículas de detergente procedentes de la torre de secado se suele realizar mediante **ciclones secos (en serie o en paralelo) y lavadores ciclónicos de choque** como equipos primarios. Las partículas captadas se devuelven al tanque de mezclado. La eficacia de los ciclones secos puede ser del 90% o mayor para las partículas de detergente (*EPA-2.001*). Los lavadores ciclónicos de choque se usan en paralelo para la captación de partículas.

Se usan con frecuencia equipos de depuración secundarios para captar las partículas más finas que escapan de los equipos primarios. Los lavadores ciclónicos de choque suelen ir seguidos de eliminadores de nieblas, y los ciclones secos de Precipitadores electrostáticos/scrubber o Filtros de mangas.

### 2. Vapores orgánicos

Se generan en la zona de la torre de secado por atomización donde la T<sup>a</sup> es más elevada y escapan con los gases de salida.

Los NMVOC's se pueden emitir cuando la mezcla contiene compuestos orgánicos con bajas presiones de vapor. Proceden principalmente de los surfactantes.

La utilización de materias orgánicas de entrada (ácidos, alcoholes, compuestos bencénicos, etc) es la principal fuente de emisión de NMVOC's. Estos compuestos orgánicos, y su combinación con el cloro procedente de la utilización de lejía en algunos casos (cierto contenido de Cloro), puede dar lugar a emisión de compuestos como 1,1,1 – Tricloroetano, Tetracloroetileno. Se puede emitir benceno si se utilizan compuestos bencénicos como materias de entrada a proceso.

La cantidad orgánica que vaporiza depende principalmente de:

- La Tª de la torre.
  - La volatilidad de los compuestos orgánicos presentes en los lodos.
  - La composición de la mezcla.
  - Los perfiles de Tª en el secador.
  - Humedad y Tª de gránulo al final del secado.
3. Gases de combustión
  4. SO<sub>x</sub>. Se emite durante el proceso de sulfonación.

### 2.6.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN

- PM<sub>10</sub>

A continuación se presenta una tabla con los **factores de emisión de Partículas Sólidas relativos al proceso de secado por atomización de detergentes.**

Equipo de depuración		Eficacia (%)	CAPV
			kg/t de producto <sup>1</sup>
Sin control		No aplicable	<45
Ciclón		85	<7
Ciclón con:	Cámara de atomización	92	<3,5
	Cámara de atomización/Eliminador de nieblas		<0,2
	Lavador de lecho compacto	95	<2,5
	Lavador Venturi	97	<1,5
	Lavador húmedo	99	<0,544
	Lavador húmedo/ESP	99,9	<0,023
	Lecho compacto/ESP	99 <sup>2</sup>	<0,47
Filtro de mangas		99	<0,54

<sup>1</sup> Específico de Partículas sólidas (PS)

<sup>2</sup> Calculado de una única medida. Se ha estimado una eficacia de un 99%.

## 2.7.- FABRICACIÓN DE ACELERANTES DE VULCANIZACIÓN Y ANTIOXIDANTES PARA LA PROTECCIÓN DE ELASTOMEROS

### 2.7.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

En la CAPV hay empresas que se dedican a la fabricación de acelerantes para el caucho y antioxidantes para la protección de elastómeros.

La velocidad de la vulcanización, con el azufre es lenta y requiere temperaturas elevadas que romperían las cadenas poliisoprénicas, con lo que se perdería resistencia y elasticidad. Por eso se han de utilizar catalizadores de la vulcanización que permiten operar a menos temperatura y durante menos tiempo. Estos catalizadores se llaman aceleradores. Los principales aceleradores del caucho son: tiazoles, sulfenamidas y ditiocarbamatos.

Por la estructura química, pueden clasificarse en:

- 1) Productos de reacción aldehído aminas, como el acetaldehído amoniaco, acetaldehído anilina, formaldehído p-toloidina.
- 2) Arilguanidinas como la difenilguanidina, trifenilguanidina y la di-o-tolil-guanidina.
- 3) Ditiocarbamatos de cobre, plomo, bismuto, zinc y selenio, y dietilicarbamatos de leturio y cadmio.
- 4) Sulfuros de tiuram, como tetrametil tiuram monosulfide, disulfide, etc.
- 5) Tiazoles como el 2-mercaptobenzotiazol.
- 6) Sulfonamidas como la N-ciclohexil-2-benzotiazol y N-oxidietilen-2-benzotiazol sulfonamidas.
- 7) Miscelánea: trimetiltiourea, 1'3-dietil tiourea, 1'3-dietil tiourea, 1'3-bis (2-benzotiazolil-mercaptometil)-urea.

El caucho es el mayor consumidor de antioxidantes. Aquellos que tienen una estructura química tipo amina son generalmente los más efectivos en el caucho y los más utilizados en la CAPV.

La misión de los antioxidantes es: estabilizar el polímero con la finalidad de reducir los efectos del oxígeno durante el secado, almacenamiento y procesado; alargar la vida

útil del caucho reduciendo los cambios que provoca la oxidación con el paso del tiempo; evitar las roturas por flexión, retrasando la aparición de grietas.

## 2.7.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las principales emisiones que se pueden generar durante la fabricación de los acelerantes de la vulcanización son: PM<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NMVOC (SH<sub>2</sub>, aminas y mercaptanos principalmente), SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>. Posibilidad de emitir Pb, Zn, Cd o Cu en función de los ditiocarbamatos producidos.

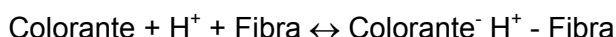
Se genera emisión de gases de combustión

## 2.8.- FABRICACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS

### 2.8.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

La empresa que en la CAPV se dedica a la fabricación de colorantes orgánicos fabrica principalmente colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos y mordientes cuya principal aplicación está en las industrias textiles, del cuero y del papel.

- Colorantes ácidos para lana y poliamida: Estos colorantes dependen de la presencia de uno o más grupos ácidos para unirse a las fibras textiles. Los grupos suelen ser ácido sulfónico. El proceso de teñido puede describirse como sigue:



- Colorantes directos para algodón. Son productos que se adsorben fuertemente sobre la celulosa. Generalmente tienen grupos de ácido sulfónico.
- Colorantes básicos. Tienen un grupo básico amino.
- Colorantes mordientes para lana. Estos colorantes requieren pretratamiento de la fibra con un material mordiente diseñado para fijar el colorante. El mordiente se une a la fibra y después se combina con el colorante para formar un complejo insoluble llamado "laca".
- Colorantes dispersos

## 2.8.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

La principal emisión de contaminantes se centra en los **NMVO**C.

## 2.9.- IDENTIFICACIÓN DE EMISIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Las principales emisiones atmosféricas que nos vamos a encontrar son:

### □ VOC's (Compuestos Orgánicos Volátiles)

Se presentan principalmente en:

- Síntesis: venteos discretos en equipamiento de reacción (purgas, lavadores de proceso, etc.), venteos asociados con la preparación y regeneración de catalizadores, etc.
- Refino y separación de producto: venteos en equipamiento de separación (columnas de destilación, columnas de absorción, cristalizadores, condensadores), regeneración de lechos de lechos de purificación, regeneración de disolventes.
- Manipulación y almacenamiento de producto: pérdidas en tanques durante el llenado y vaciado, carga y descarga de container, etc.
- Equipos de minimización de la emisión: el arrastre de agua residual (con aire o vapor) transferirá VOC's a la fase gaseosa, sistemas de captación de aguas residuales, etc.

Las fuentes puntuales están por lo general controladas. Suelen presentar mayores problemas las emisiones fugitivas (bombas, válvulas, tanques, etc.).

### □ PM<sub>10</sub>

No serán muy significativas. Aparecerán en:

- Secado y manipulación de sólidos
- Regeneración de catalizadores
- Manipulación de residuos

- **Gases de combustión**. Se podrán generar gases de combustión como CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, NMVOC y SO<sub>x</sub> (si se utiliza gasóleo y/o fuelóleo) en hornos de proceso, calderas de vapor de agua y de aceite térmico, motores y turbinas, y en sistemas de minimización de emisión como incineradores y antorcha.
  
- **Dioxinas y furanos** pueden ser generadas como contaminantes de ciertos procesos de producción que usan cloro. Pueden además ser emitidas en incineradores que tratan entradas cloradas o no cloradas si no se dan las condiciones de operación apropiadas.

Los principales equipos de control de las emisiones son parte básica del sistema que sirve para recuperar el reactivo o producto. Estos controles incluyen tanques de domo flotante o sistemas de recuperación de vapor de sustancias volátiles, unidades de almacenamiento, sistemas de recuperación de vapor (adsorbedores o condensadores), venteos de purgas hacia sistema de antorcha, etc.

### 3.- QUÍMICA INORGÁNICA DE BASE

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.2. “Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.2)	Epígrafes según Ley IPPC				
	4.2 a)	4.2 b)	4.2 c)	4.2 d)	4.2 e)
CO					.
CO <sub>2</sub>					.
N <sub>2</sub> O		.			.
NH <sub>3</sub>	.	.	.	.	.
NMVOC	.	.	.	.	.
NO <sub>x</sub>	.	.	.	.	.
SO <sub>x</sub>	.	.	.	.	.
Hg y sus compuestos	.	.	.	.	.
Dicloroetano 1,2 (DCE)	.	.	.	.	.
Diclorometano (DCM)	.	.	.	.	.
Hexaclorobenceno (HCB)	.	.	.	.	.
Hexaclorociclohexano (HCH)	.	.	.	.	.
PCDD+PCDF (dioxinas y furanos)	.	.	.	.	.
Pentaclorofenol (PCP)	.	.	.	.	.
Percloroetileno (PER)	.	.	.	.	.
Tetraclorometano (TCM)	.	.	.	.	.
Triclorobenceno (TCB)	.	.	.	.	.
Tricloroetano –1,1,1 (TCE)	.	.	.	.	.
Tricloroetileno (TRI)	.	.	.	.	.
Tricloroemetano	.	.	.	.	.
Cloro y sus compuestos	.	.	.	.	.
PM <sub>10</sub>	.	.	.	.	.

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes que la Decisión EPER señala como potenciales ni de los no señalados que potencialmente se podrían emitir.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC
<p>4.2: “Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base”</p> <p><b>a)</b> gases y, en particular, el amoníaco, el cloro o el cloruro de hidrógeno, el flúor o fluoruro de hidrógeno, los óxidos de carbono, los compuestos del azufre, los óxidos del nitrógeno, el hidrógeno, el dióxido de azufre, el dicloruro de carbonilo;</p> <p><b>b)</b> ácidos y, en particular, el ácido crómico, el ácido fluorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico, el ácido clor-hídrico, el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico fumante, los ácidos sulfurados;</p> <p><b>c)</b> bases y, en particular, el hidróxido de amonio, el hidróxido potásico, el hidróxido sódico;</p> <p><b>d)</b> sales como el cloruro de amonio, el clorato potásico, el carbonato potásico (potasa), el carbonato sódico (sosa), los perboratos, el nitrato argéntico,;</p> <p><b>e)</b> no metales, óxidos metálicos u otros compuestos inorgánicos como el carburo de calcio, el silicio, el carburo de silicio.</p>

### 3.1.- FABRICACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO

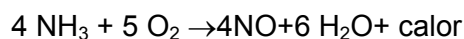
#### 3.1.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO.

La fabricación de ácido nítrico consta básicamente de tres etapas:

- Oxidación del amoníaco
- Oxidación del óxido nítrico
- Absorción

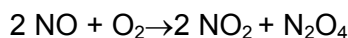
##### Oxidación del amoníaco

El amoníaco y aire se mezclan y se conducen, previamente calentados, a una cámara de combustión donde se forma el NO a 800°C en presencia de un catalizador de platino-rhodio de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



##### Oxidación del óxido nítrico

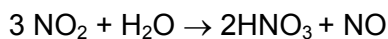
El óxido nítrico de la etapa anterior, se oxida a nitrógeno dióxido según la reacción:



Es una reacción dependiente de las condiciones de presión y temperatura.

##### Absorción del nitrógeno dióxido

La mezcla de gases obtenida ( $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ ) se enfría y se somete a un proceso de absorción. La mezcla se introduce por la parte inferior de las torres de absorción; el agua bidesmineralizada se introduce por la parte superior, fluyendo a contracorriente de la mezcla de gases. Tiene lugar la siguiente reacción:



Obteniéndose una solución acuosa de ácido nítrico al 55-65%

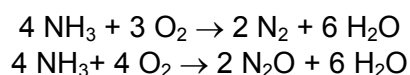


### 3.1.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Los principales contaminantes asociados a la fabricación del ácido nítrico son el NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, cantidades traza de nieblas de ácido nítrico y amoníaco.

□ N<sub>2</sub>O.

Durante la etapa de oxidación del amoníaco (en la producción de ácido nítrico) pueden tener lugar reacciones secundarias que convierten el amoníaco en N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O.



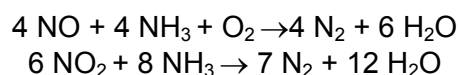
□ NO<sub>x</sub>.

Las emisiones de NO<sub>x</sub> tienen lugar fundamentalmente durante la producción de ácido nítrico y durante los procesos de combustión del gas natural. Siendo el principal foco de emisión la torre de absorción.

#### Reducción catalítica selectiva (SCR) DENOX.

Proceso de reducción selectiva de los óxidos nitrógeno con amoníaco o urea ante la presencia de un catalizador. La conversión tiene lugar sobre la superficie del catalizador a unas temperaturas entre 200 y 450°C de acuerdo a las siguientes reacciones

Con amoníaco:



Las unidades DENOX tienen una gran eficacia de destrucción del NO<sub>x</sub> pero no así con el N<sub>2</sub>O.

### 3.1.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN.

La evaluación de las emisiones tiene como prioridad la utilización de las medidas que las instalaciones de fabricación de ácido nítrico hayan podido realizar (preferentemente las realizadas por una OCA), y siempre y cuando sean representativas de las condiciones habituales de operación del proceso. En ausencia de medidas (o cuando estas no sean representativas), se recurre a la evaluación de las emisiones a partir de factores de emisión (cálculo).

Tabla 2: Factores de emisión para la fabricación de ácido nítrico

Producción ácido nítrico N <sub>2</sub> O	FE
Planta a presión atmosférica	4,5 Kg N <sub>2</sub> O/Tm HNO <sub>3</sub>
Planta de media presión (<6 bar)	7 Kg N <sub>2</sub> O/Tm HNO <sub>3</sub>
Planta de alta presión (>7 bar)	9 Kg N <sub>2</sub> O/Tm HNO <sub>3</sub>

Las unidades DENOX no destruyen las emisiones de N<sub>2</sub>O

Los factores de emisión de la tabla no incluyen las emisiones derivadas los procesos de combustión

#### □ NO<sub>x</sub>.

Las instalaciones de producción del País Vasco disponen de medidas de NO<sub>x</sub>. Para calcular las emisiones:

- Pasar de ppm a mg/Nm<sup>3</sup>, en el caso del NO<sub>x</sub> (como NO<sub>2</sub>) = **2,05 mg/Nm<sup>3</sup>**
- Hallar el caudal másico para cada gas a partir de los datos de medida:

$$\text{El caudal másico } M \text{ [kg /h]} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{n} \times \frac{1}{10^6}$$

Donde

M= caudal másico por hora [kg/h] para cada gas (CO, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>)

C<sub>i</sub>= concentración de la muestra i [mg/Nm<sup>3</sup>]

Q<sub>i</sub>= caudal de la muestra i [Nm<sup>3</sup>/h]

n= número total de muestras

10<sup>6</sup>=relación de paso de mg a kg.

- Una vez obtenido el caudal, las emisiones se calculan como:

$$E_{\text{gases}} \text{ [kg/año]} = \text{caudal másico horario [kg/h]} \times \text{número de horas de funcionamiento al año}$$

- NH<sub>3</sub>.

Para el cálculo de las emisiones de NH<sub>3</sub> se recomienda hacer un balance de masa en base N.

### 3.2.- ÁCIDO SULFÚRICO

#### 3.2.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

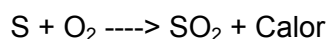
En la CAPV existe una empresa que se dedica a la producción de ácido sulfúrico. Se parte de azufre sólido como materia prima principal. Las instalaciones cuentan con una unidad de fusión de azufre sólido y un almacenamiento y manipulación del azufre líquido.

Los principales productos obtenidos son: ácido sulfúrico y oleum. Se consumen en empresas de depuración de aguas, papeleras, de alimentación y químicas en general, farmacias y empresas de producción de fertilizantes.

La producción de ácido sulfúrico comprende 3 etapas principales:

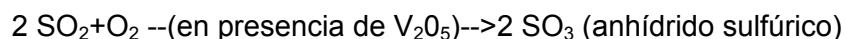
#### ★ **Combustión**

En una primera etapa, el azufre se funde (paso del estado sólido a líquido) a una temperatura alrededor de 120°C. El azufre líquido se bombea hacia un quemador, donde se realiza la combustión con aire seco (combinación del azufre S con oxígeno O<sub>2</sub>), alcanzando una temperatura de 1000°C aproximadamente, formándose allí anhídrido sulfuroso. Esto se puede resumir químicamente:



#### ★ **Oxidación catalítica**

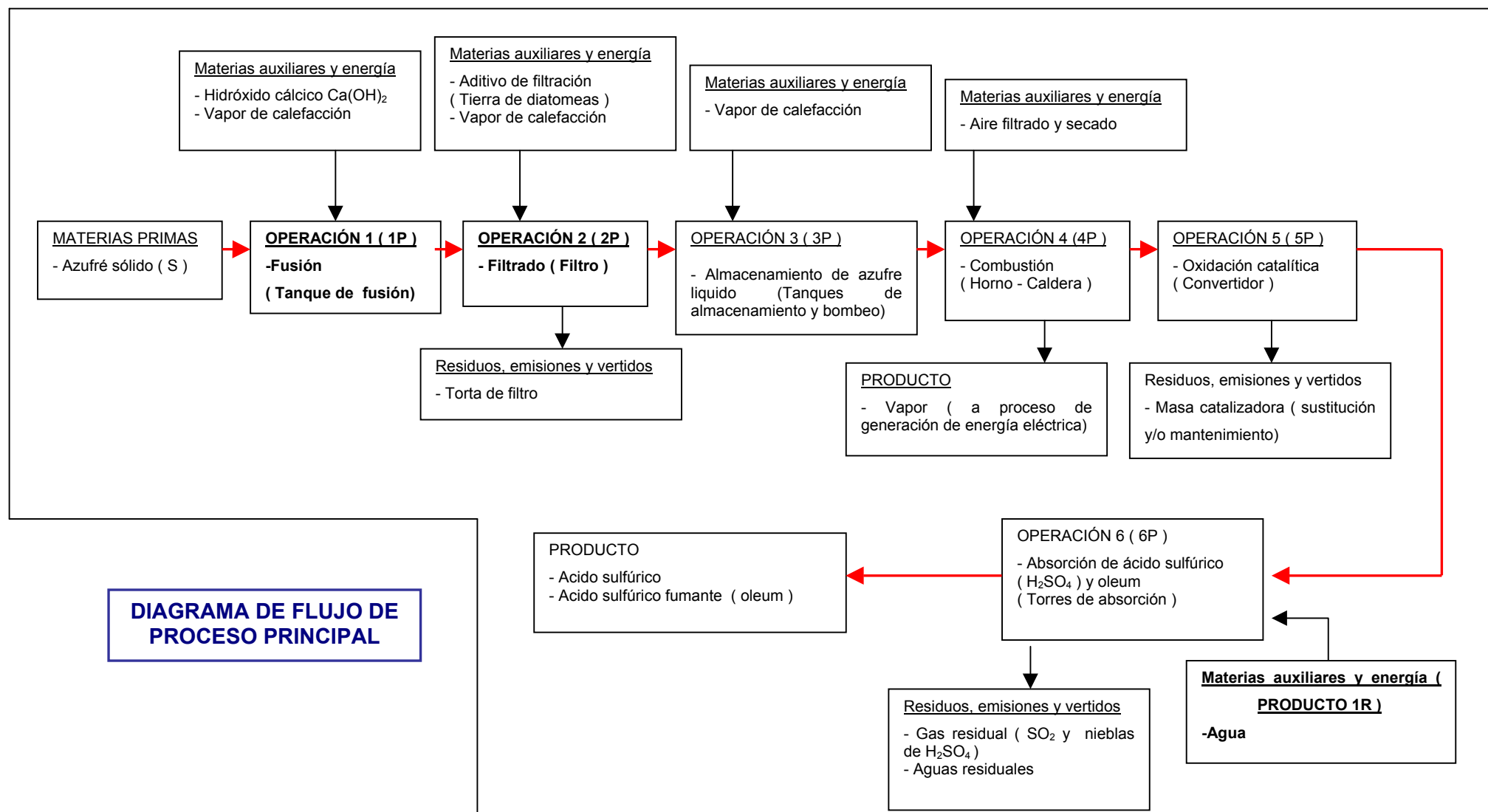
Los gases provenientes de la combustión se enfrían en una caldera donde se genera vapor. Luego se filtran antes de ingresar al convertidor catalítico, que es donde se produce la oxidación del anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico, mediante el paso a través de un catalizador (Pentóxido de Vanadio).



#### ★ **Absorción**

Los gases que salen del convertidor catalítico son enfriados e introducidos en una torre donde se produce la absorción del anhídrido sulfúrico, que luego se combina con el agua, produciéndose ácido sulfúrico. Químicamente se expresa:





## 3.2.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Tabla 3: CONTAMINANTES EMITIDOS EN LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO/OLEUM

ETAPA	Contaminante				
	NO <sub>x</sub>	NMVOC	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>x</sub>
Combustión					•
Oxidación catalítica					•
Absorción					•
Calderas y/o quemadores de gas natural y Gasóleo	*	*	*	*	*

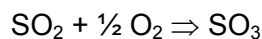
• No se dispone de factor de emisión.

\* Se dispone de factor de emisión.

#### ✧ SO<sub>2</sub>

Las emisiones de SO<sub>2</sub> aparecen principalmente en los gases de salida de la chimenea. Otras emisiones mucho menos significativas proceden de venteos en camión cisterna y tanques de almacenamiento durante la carga, de concentradores de ácido sulfúrico, de fugas en el equipamiento de proceso, etc.

La emisión de SO<sub>2</sub> es función inversa de la eficacia de conversión según la reacción:



La eficacia de conversión para procesos de absorción simple suele estar entre 97 y 98%. La eficacia de conversión para procesos de doble absorción suele ser de 99,5% aproximadamente. En el caso de la empresa de la CAPV se lleva a cabo la absorción de doble contacto.

#### ✧ Nieblas de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Durante la producción de ácido sulfúrico se emiten nieblas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Proceden de los gases que salen por la chimenea durante la etapa de absorción. La niebla de ácido muy estable se forma cuando el SO<sub>3</sub> reacciona con vapor de agua por debajo del punto de rocío del SO<sub>3</sub>. Cuando se forman, solamente una pequeña parte puede ser eliminada en el absorbedor debido a su gran estabilidad.

#### ✧ NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NMVOC Y SO<sub>x</sub>

Son gases de combustión y proceden de las instalaciones auxiliares de combustión que consumen gas natural y/o gasóleo.

### 3.2.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN

La planta existente en la CAPV dedicada a la producción de Ácido sulfúrico dispone de medición en continuo y realiza medidas trimestrales del análisis de gases residuales.

Se propone, un método de cálculo de las emisiones, en el que partimos de:

#### **SO<sub>2</sub> y Nieblas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en mg/Nm<sup>3</sup>.**

Las medidas de emisión de las nieblas de ácido sulfúrico representan las emisiones de SO<sub>3</sub>.

El cálculo se realiza de la siguiente manera:

#### **1. Para cada medida trimestral:**

- ✦ **Emisiones SO<sub>2</sub> (kg/hora)** = (Media aritmética de caudal másico de 3 medidas de SO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>) x Caudal base seca (Nm<sup>3</sup>/h))/10<sup>6</sup>
- ✦ **Emisiones Nieblas de Ácido sulfúrico (kg/hora)** = (Media aritmética de concentración de 3 muestras de Nieblas de ácido sulfúrico (mg/Nm<sup>3</sup>) x Media aritmética aritmética de concentración de 3 muestras de Caudal base seca (Nm<sup>3</sup>/h))/10<sup>6</sup>

#### **2. A + B (kg/hora)**

#### **3. Emisiones de SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> expresado como SO<sub>2</sub>) en kg/trimestre**

<b>(A + B) x N° horas de funcionamiento de la instalación.</b>
--

Este cálculo ha de realizarse para cada medida trimestral. Las emisiones totales anuales de SO<sub>x</sub> corresponden a la suma de las emisiones de cada uno de los 4 trimestres que conforman el año.

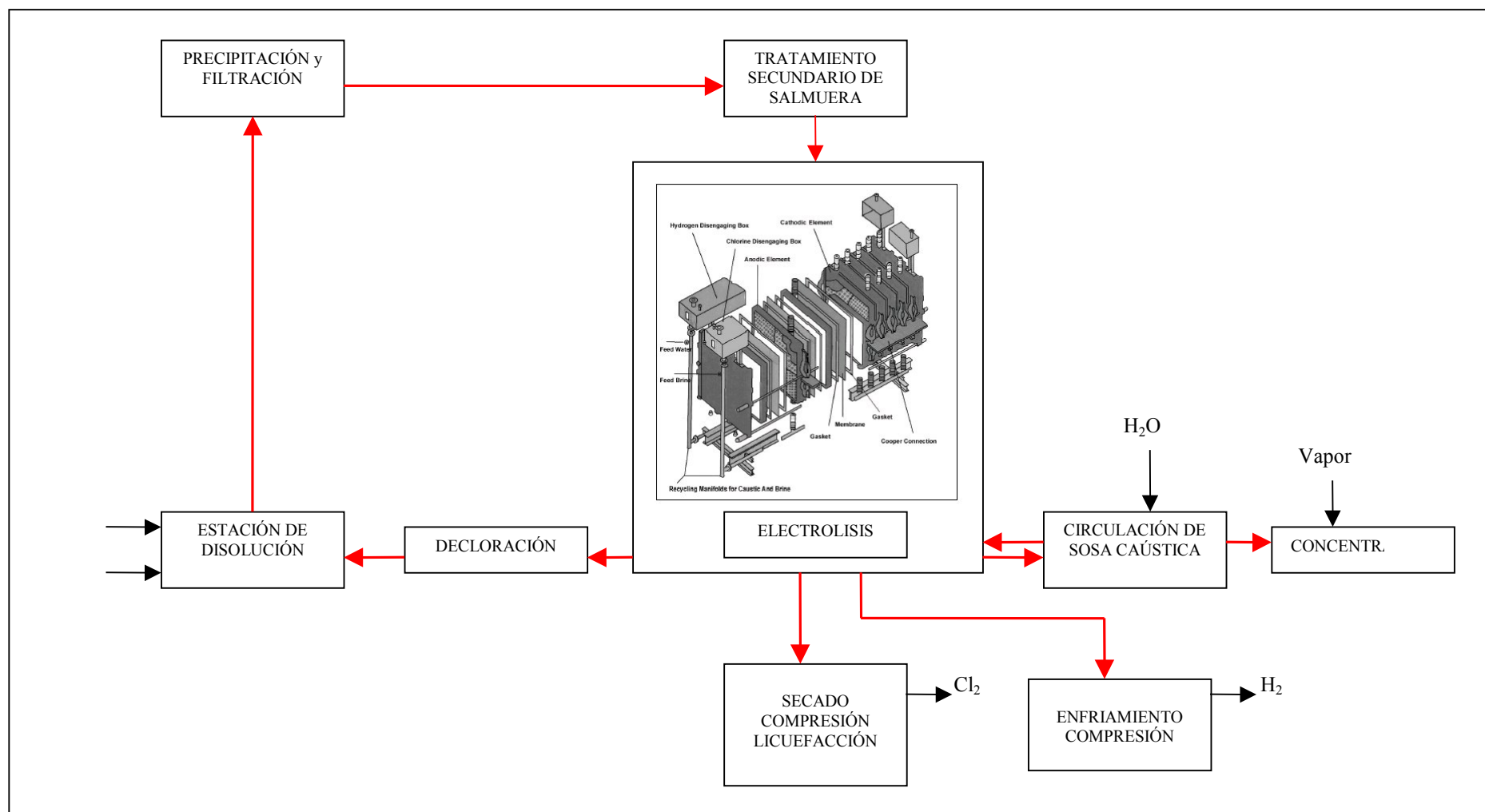
### 3.3.- ELECTROLISIS EN CÉLULAS DE MEMBRANA

#### 3.3.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

En la CAPV una empresa se dedica a la producción de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NaOH}$  por electrolisis.

Se parte de una solución de salmuera (sal común disuelta en agua). El cloro se fabrica pasando una corriente eléctrica a través de una solución de salmuera (sal común disuelta en agua). El proceso produce simultáneamente sosa cáustica e hidrógeno gas, que se recupera. Las principales etapas que componen el ciclo de producción son:

- ✦ Almacenamiento y descarga de la sal.
- ✦ Salmuera: mezclando agua desmineralizada con sal bruta se forma la solución de salmuera.
- ✦ Purificación de salmuera: la purificación de la salmuera se realiza para evitar la presencia de compuestos como aniones sulfato, cationes de Ca, Mg y Ba, y metales, que pueden afectar el proceso electrolítico.
  - Purificación primaria: consiste en una precipitación y una filtración.
  - Purificación secundaria/circuito de membrana: consiste en una fina filtración y en el reblandecimiento de la salmuera.
- ✦ Decloración y Resaturación de salmuera.
- ✦ Electrólisis: La salmuera filtrada pasa a los electrolizadores (células de membrana) donde con electricidad se descompone en hidróxido sódico, hidrógeno y cloro. La membrana está fabricada a base de polímeros perfluorosulfónicos y es permeable sólo a los cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ), impidiendo el paso a los aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ). Se pueden obtener disoluciones de hidróxido sódico de concentración superior al 30 %. Dichas disoluciones son de elevada pureza y requiere un consumo de energía para evaporar el agua al objeto de alcanzar la concentración de 50 % en  $\text{NaOH}$  (calidad comercial).
- ✦ Producción de Cloro, manipulación y almacenamiento: enfriamiento, limpieza, secado, compresión y licuefacción.
- ✦ Producción de sosa cáustica, manipulación y almacenamiento.
- ✦ Producción de hidrógeno, manipulación y almacenamiento





## 3.3.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Tabla 4: CONTAMINANTES EMITIDOS EN LA PRODUCCIÓN DE Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NaOH

ETAPA	Contaminante					
	NO <sub>x</sub>	CO	NMVOC	SO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
Circuito de salmuera					•	
Producción de gas Cl <sub>2</sub> , enfriamiento, secado, licuefacción y almacén						•
Instalaciones auxiliares de combustión (calderas, etc)	*	*	*	*	*	

• No se dispone de factor de emisión.

\* Se dispone de factor de emisión.

1. Producción en células de membrana

No se generan emisiones atmosféricas.

2. Emisiones de procesos auxiliares**- Circuito de salmuera**

Se pueden producir ciertas emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de los tanques de acidificación de salmuera debido a la descomposición de los iones carbonato y bicarbonato en H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. **Las emisiones de CO<sub>2</sub> son muy poco significativas.**

**- Producción de gas Cl<sub>2</sub>, enfriamiento, secado, licuefacción y almacén**⊕ CO<sub>2</sub>

Se emiten pequeñas cantidades liberadas en el compartimento del ánodo y se capturan y tratan junto con el Cl<sub>2</sub>.

Durante la licuefacción del Cl<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> (y N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) permanece en la fase gas y son finalmente purgados del sistema junto con una pequeña cantidad de Cl<sub>2</sub>. Esta corriente residual se procesa en la unidad de destrucción de Cl<sub>2</sub> y la parte de CO<sub>2</sub> que no es absorbida en esta unidad es emitida a la atmósfera.

**Las emisiones serán muy poco significativas.**

✧ Cl<sub>2</sub>

Debido a la peligrosidad de este gas, las emisiones atmosféricas suelen ser normalmente bajas y las fuentes de emisión potenciales se suelen conectar a la unidad de destrucción de Cl<sub>2</sub>.

Las principales emisiones son:

- Emisiones de gases no condensables que permanecen de la licuefacción.
- Emisiones durante el enfriamiento de Cloro gaseoso.
- Emisiones de la unidad de destrucción de Cl<sub>2</sub>.
- Emisiones de almacenamiento y carga.

**- Instalaciones auxiliares de combustión**

Se pueden emitir los contaminantes propios de la combustión: NO<sub>x</sub>, CO, NMVOC, CO<sub>2</sub>, y SO<sub>x</sub> (si se consume gasóleo y/o fuel).

**3.4.- FABRICACIÓN DE GASES (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, AR, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, GASES REFRIGERANTES Y FLOCULANTES, HCL)****3.4.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO**

En la CAPV existen una serie de empresas que entran de una u otra manera en la fabricación de gases comprimidos y licuados: Oxígeno, Nitrógeno, Argón, Acetileno, Anhídrido carbónico, gases para soldadura, etc. Y en la fabricación de gases puros.

- Los gases atmosféricos y raros se producen purificando, comprimiendo, enfriando, destilando y condensando aire en procesos más o menos sofisticados para extraer N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, y gases raros (neón, kriptón, xenón).

Mientras que algunas empresas producen estos gases en la propia planta, otras lo hacen in-situ, en las propias instalaciones del usuario.

- Otros gases como el H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, CO, gases de síntesis, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y gases especiales se extraen a través de diversos procesos químicos.

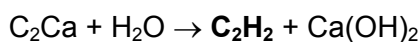
En la CAPV hay alguna empresa que se dedica a:

- Producción de gases refrigerantes y floculantes (HCFC) para el tratamiento de aguas como son los derivados halogenados de hidrocarburos acíclicos: diclorofluorometanos, triclorofluorometanos, clorodifluorometanos, triclorotrifluorometanos, etc. Fabricación de policlorosulfato básico de aluminio y ácido clorhídrico comercial.

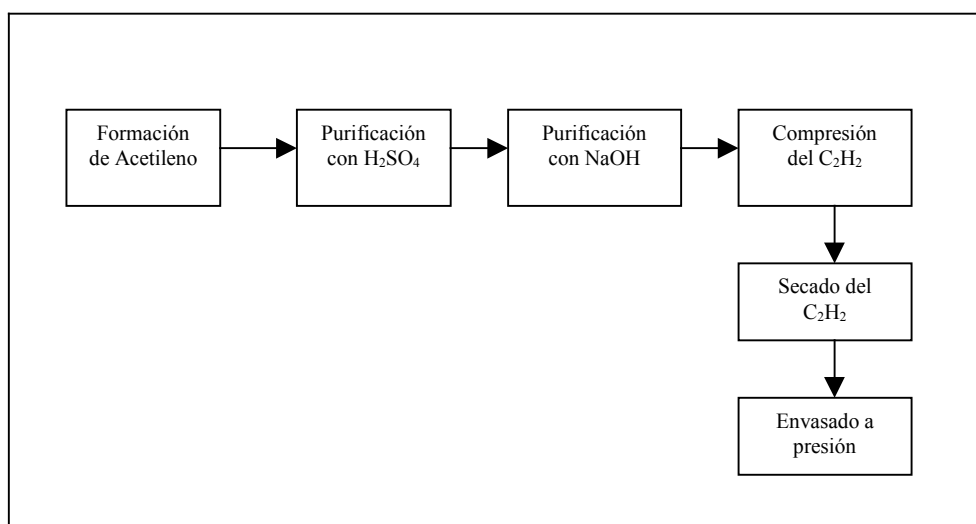
El triclorofluorometano (R-11) se utiliza en la limpieza de circuitos de refrigeración., en grandes instalaciones de aire acondicionado y para espumación.

El clorodifluorometano (R-22) se utiliza en grandes instalaciones de aire acondicionado y equipos portátiles, y se empieza a utilizar en cámaras de congelación.

**El Acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)** se obtiene mediante la reacción del agua con el Carburo de Calcio. El acetileno se suministra en botellas de acero rellenas con una masa porosa libre de amianto e impregnada de acetona en la que el Acetileno se disuelve a presión, obteniendo una absoluta seguridad de manipulación. Su reacción de formación es:



El diagrama general de flujo para la producción de acetileno puede ser el siguiente:



Las principales aplicaciones del Acetileno industrial son:

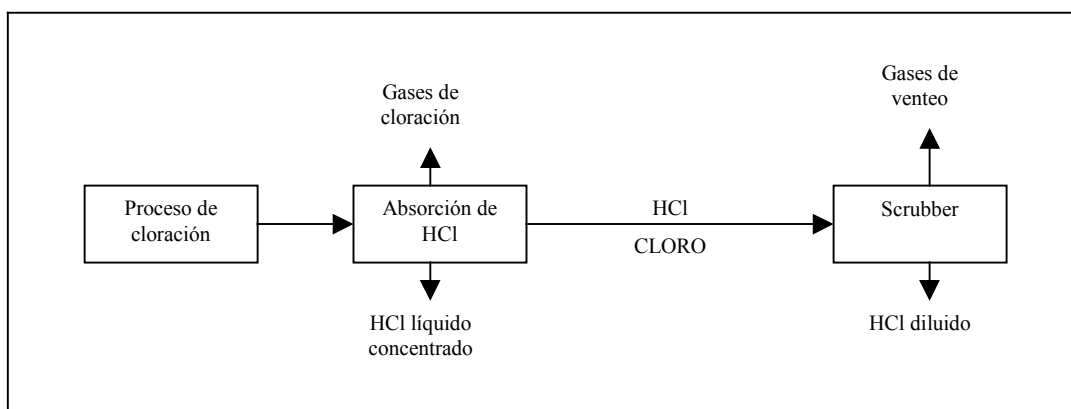
- Soldadura oxiacetilénica (autógena) de aceros al carbono
- Soldadura fuerte (brazing)
- Desbarbado y limpieza
- Proyección de materiales micropulverizados (metalización)
- Corte con polvo de hierro
- Oxicorte de aceros
- Tratamiento de alivio de tensiones, temple superficial y escarpado

Las principales aplicaciones del Acetileno extrapuro C-26 son:

- Balizamientos marinos
- Espectrometría de absorción atómica
- Síntesis orgánica

El **HCl** (gas) se obtiene por síntesis de hidrógeno y cloro, y se envasa en fase líquida y anhidro en botellas, contenedores y esferas.

Se presenta a continuación el diagrama de flujo general para la producción de HCl a través del proceso de cloración.



Las principales aplicaciones son:

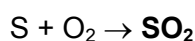
- Síntesis química
- Hidrocloración del caucho y fabricación de cloruro de metilo
- Oxidación, producción del cloruro de vinilo

- Preparación de cloruros inorgánicos
- Regeneración de catalizadores en la industria petroquímica

El **Anhídrido Sulfuroso líquido (SO<sub>2</sub>)** se puede obtener por los siguientes métodos:

- Por combustión de azufre en hornos.
- Por tostación oxidante de sulfuros naturales (piritas, blendas, etc)
- Por calcinación de sulfatos naturales.

Su reacción de formación es:

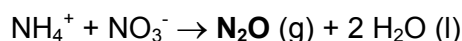


El Anhídrido Sulfuroso se suele suministrar en estado líquido en botellas y contenedores y para grandes consumos en depósitos estáticos de gran capacidad.

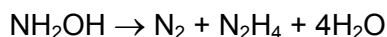
Sus principales aplicaciones están en:

- **Industria papelera:** Obtención de pasta al bisulfito. Obtención de Dióxido de Cloro para blanqueos de pastas. Como agente reductor de oxidantes residuales. Como regulador del pH.
- **Industria textil:** Blanqueo de tejidos y fibras.
- **Industria del curtido:** Reducción de sales de cromo.
- **Industria química:** Reactivo reductor, control de cloración, regulador de pH. Microbicida.
- **Industria frutícola:** Conservación de jugos de frutas y conservas.
- **Industria vitivinícola:** Microbicida, controla y retarda las fermentaciones de mostos. Conservantes de vino, mosto y subproductos.
- **Industria azucarera:** Regulador del pH en el agua del proceso de difusión. Sulfitación de jugos.

El **N<sub>2</sub>O** (óxido nitroso o protóxido de nitrógeno) se obtiene industrialmente por descomposición térmica del nitrato de amonio (NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>), o de la hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH). A partir del Nitrato de amonio se daría la siguiente reacción (alrededor de 170 °C):



A partir de hidroxilamina se podrían esperar las siguientes reacciones:



Por tanto:  $3\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Sin embargo puede ocurrir:  $\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

El **Nitrógeno (N<sub>2</sub>)** se obtiene industrialmente por destilación fraccionada del aire líquido.

Sus principales aplicaciones están en: atmósferas inertes, purga y trasiego de fluidos, desgasificación y agitación, N<sub>2</sub> líquido como medio refrigerante, soldadura y corte, instrumentación analítica.

El **Oxígeno (O<sub>2</sub>)** Constituye aproximadamente el 21% del aire atmosférico y se obtiene industrialmente por destilación fraccionada del aire líquido. El oxígeno puede suministrarse tanto en estado gaseoso a alta presión, como en estado líquido (oxígeno líquido) a baja temperatura.

El oxígeno industrial tiene sus principales aplicaciones en: soldadura autógena y oxicorte, temple superficial, decapado, industria siderúrgica y fusión, industria metalúrgica no férrea y fusión, industria química, petroquímica, pasta y papel, cerámica y vidrio, tratamiento de aguas residuales, etc.

El oxígeno de alta pureza tiene sus principales aplicaciones en: preparación de atmósferas respirables, industria microelectrónica, industria de la fibra óptica, instrumentación analítica.

El **Argon (Ar)** se obtiene industrialmente por destilación fraccionada del aire líquido. Entre sus principales aplicaciones se encuentran: Atmósfera protectora, hornos de atmósfera controlada, soldadura con gas de protección, espectrometría de emisión, descarbonización de aceros inoxidables, etc.

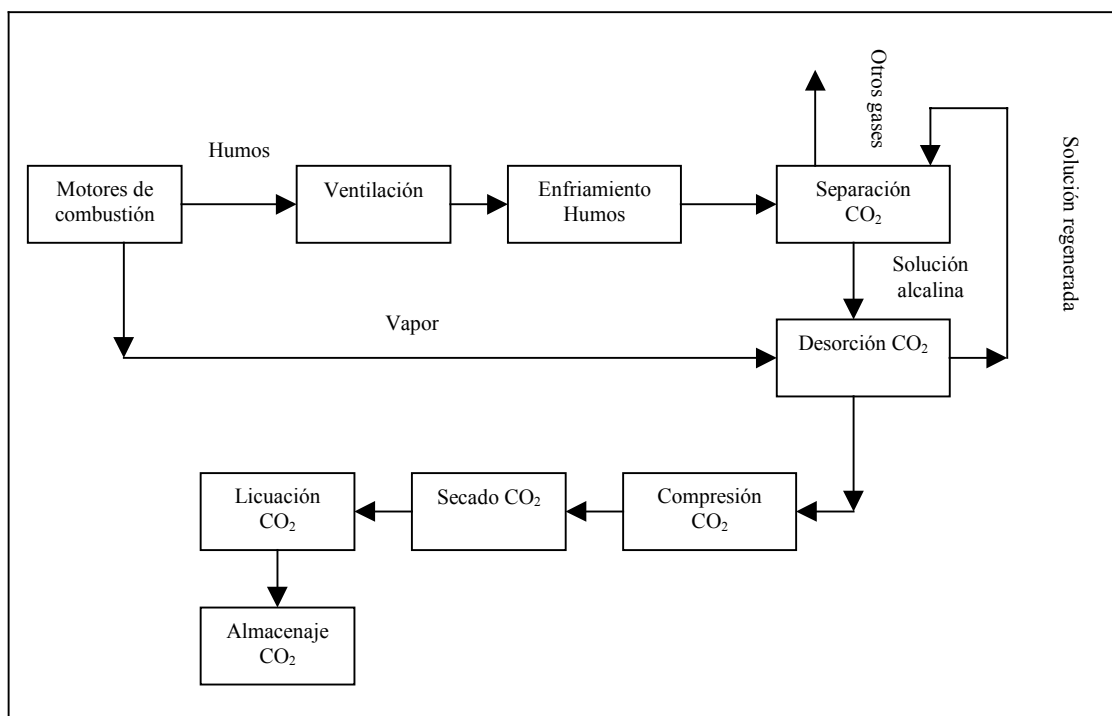
El N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar se suministran en estado gaseoso en botellas y bloques de botellas a 200/300 bar de presión y en fase líquida en recipientes criogénicos móviles: dewars, pallet tanks. También se puede almacenar en depósitos criogénicos estáticos: El gas se almacena en forma líquida a muy baja temperatura. Para el uso del gas se vaporiza

el líquido para suministrarlo al proceso del cliente. Para aplicaciones criogénicas (que requieran suministro líquido a baja temperatura) el líquido se puede obtener de tanques de almacenamiento y suministrarlo al proceso del cliente a través de tubería aislada.

El **anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>)** como gas puro, tiene como aplicaciones principales: fluido supercrítico en SFE, gas portador en cromatografía supercrítica, atmósferas anaerobias, propelente de aerosoles, gas para resonador de equipos laser.

En la CAPV se obtiene a partir de motores de combustión interna, que utilizan gas natural como combustible, generando a su vez electricidad y vapor de agua. Los humos de la combustión son aspirados por un ventilador, enfriados y mediante disoluciones selectivas en anhídrido carbónico, se separa este compuesto del resto de los gases de combustión (N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> mayoritariamente). El anhídrido carbónico se extrae de la solución alcalina con ayuda del vapor generado en los motores. El CO<sub>2</sub> gas es comprimido, secado y licuado con la utilización de instalación frigorífica convencional. El anhídrido carbónico líquido es almacenado en tanques isotérmicos.

Se presenta a continuación un diagrama de proceso de la producción de anhídrido carbónico:



Los **gases para soldadura** que se fabrican en la CAPV son principalmente:

- Gases para soldadura MIG/MAG (Metal Inert Gas/Metal Active Gas): La soldadura por arco eléctrico con gas de protección. Pueden darse en las siguientes combinaciones, Ar + CO<sub>2</sub>, Ar + CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + He + CO<sub>2</sub>, Ar + He.
- Gases para soldadura TIG (Tungsten Inert Gas): La soldadura con electrodo de Tungsteno y arco protegido con gas inerte. Pueden tenerse las siguientes combinaciones: Ar + He, Ar + H<sub>2</sub>
- Gases para láser.

### 3.4.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las emisiones en este subsector no van a ser muy significativas:

- Durante la producción de acetileno se pueden dar emisiones propias de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (como NMVOC) y de SO<sub>x</sub> si se usa ácido sulfúrico en la torre de purificación.
- Durante la producción de N<sub>2</sub>O (protóxido de nitrógeno) se pueden dar emisiones de N<sub>2</sub>O.
- Durante la producción de HCl se pueden dar emisiones de Cl<sub>2</sub>/HCl.
- Durante la producción de HCFC se pueden emitir compuestos orgánicos clorados.

Se podrán generar emisiones derivadas de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, etc.) como NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> (si gasóleo y/o fuel como combustible), NMVOC.

En las instalaciones donde se obtienen gases como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar por fraccionamiento del aire no se espera emisión de contaminantes.



### 3.4.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN

A continuación se presenta una tabla donde se facilitan factores de emisión en la producción de HCl.

Proceso	HCl (kg/ t de HCl producido) - CAPV
Con scrubber final <sup>a</sup>	0,08
Sin scrubber final <sup>a</sup>	0,9

<sup>a</sup> Aplicables a la producción de HCl por cloración. Si el HCl es producido como un subproducto de otro proceso tal como la producción de Diclorometano, percloroetileno, tricloroetano, cloruro de vinilo, se utilizarán entonces factores de emisión apropiados a ese proceso.

### 3.5.- FABRICACIÓN DE PIGMENTOS INORGÁNICOS (ÓXIDOS METÁLICOS, NO METALES Y OTROS COMPUESTOS INORGÁNICOS)

#### 3.5.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Los pigmentos inorgánicos coloridos pueden ser de origen tanto natural como sintético. Sus principales aplicaciones están en: pinturas, plásticos, cauchos, textiles, tintas, etc.

Los más importantes y que principalmente se fabrican en la CAPV son:

- Azules ultramar, preparados principalmente con arcilla, carbonato sódico, sílice, azufre y agente reductor.
- Colores de cadmio (amarillo, naranja y rojo) que responden a mezclas de sulfuros de cadmio y zinc, sulfoseleniuros de cadmio, aplicados en las industrias de plásticos, esmalte, caucho y cerámica.
- Óxidos de hierro, tanto de origen animal como sintético, incluyendo el óxido español.
- Azules de hierro, compuestos de coordinación de potasio, sodio o amoníaco de tipo ferriferrocianuro.
- Verdes de cromo, mezclas de amarillos cromo y azules de hierro.
- Verde de óxido de cromo –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
- Verde de óxido de cromo –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Los pigmentos inorgánicos blancos reactivos que se fabrican en la CAPV son principalmente: Óxido de zinc y Óxido de zinc con plomo.

### 3.5.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

- Durante la fabricación de pigmentos inorgánicos se puede emitir  $PM_{10}$ ,  $SO_x$ ,  $CO_2$ , y podrían aparecer metales pesados como Cr, Cd, Zn, Pb en función del tipo de pigmento fabricado.
- Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser CO,  $CO_2$ ,  $NO_x$ , NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite  $SO_x$ .

## 3.6.- FABRICACIÓN DE AGLUTINANTES INORGÁNICOS/ANHÍDRIDO SILÍCICO/ZEOLITAS

### 3.6.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Los principales aglutinantes inorgánicos que se fabrican en la CAPV son **los silicatos sódico y potásico** en estado sólido y líquido. Entre ellos se encuentran el silicato sódico super neutro en estado sólido, el Metasilicato sódico pentahidrato como sólido blanco y el silicato potásico como líquido viscoso.

Las formas habituales de suministro suelen ser a granel, big-bag y en bidones.

Las principales aplicaciones del **Silicato sódico**:

**Química:** Materia prima para la fabricación de sílice amorfa, gel de sílice, tamices moleculares y cargas blancas.

**Detergencia:** Aditivo para control de alcalinidad e inhibición de corrosión.

**Textil:** Estabilizador en el blanqueo con agua oxigenada. Agente de secuestro metales. Regulador de pH.

**Papel:** Adhesivo para cartón ondulado. Estabilizador en el blanqueo con agua oxigenada.

**Fundición:** Aglomerante de las arenas de fundición.

**Minería:** Aditivo para pelletización de minerales.

**Construcción:** Consolidación de suelos.

**Soldadura:** Aglomerante en la fabricación de electrodos.

**General:** Acelerante de fraguado de cementos y masas refractarias (gunitado). Defloculante de arcillas en cerámica Ayudante de la floculación en el tratamiento de aguas.

Las principales aplicaciones del **Metasilicato sódico pentahidrato:**

**Detergencia:** Componente en los productos lavavajillas, protege color de cerámicas y esmaltes. Fabricación de detergentes de uso industrial e institucional.

**Textil:** Estabilizador en el blanqueo con agua oxigenada.

**Refractarios:** Acelerante de fraguado de masas refractarias.

**Cerámica:** Defloculante de arcillas.

Las principales aplicaciones del **Silicato potásico:**

**Soldadura:** Aglomerante en la fabricación de electrodos.

**Construcción:** Aglomerante en los cementos antiácidos.

**Detergencia:** Componente en los detergentes líquidos.

**Pinturas:** Formulaciones silicatadas para exterior.

La **zeolita** (en forma de polvo blanco) producida en la CAPV se suministra por lo general a granel y en Big-bag. Su principal aplicación está en detergencia, como agente de intercambio iónico.

### 3.6.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Las principales emisiones que se pueden generar durante la fabricación de silicatos/anhídrido silícico/zeolitas son  $PM_{10}$ , CO,  $CO_2$ .

Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser CO,  $CO_2$ ,  $NO_x$ , NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite  $SO_x$ .

### 3.7.- FABRICACIÓN DE SALES

#### 3.7.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

- ❑ Fabricación de **sales férricas/metálicas**: Sulfato de Aluminio, Policloruros de aluminio, Cloruro férrico, Sulfato tribásico de plomo, Estearato dibásico de Plomo, Fosfito dibásico de plomo, Ftalato dibásico de plomo, etc.

Las sales de Plomo (conocidos como pigmentos blancos reactivos) tienen como principales industrias receptoras: PVC, cauchos, Poliolefinas y otros termoplásticos.

Las sales férricas y de aluminio se utilizan como coagulantes en el tratamiento de agua de forma general y en el tratamiento de vertidos en la fabricación de celulosa durante el procesado de pasta y papel.

- ❑ Fabricación de **sales ferrosas y sales alcalinas**: Hipoclorito sódico, Permanganato potásico, Bisulfito sódico, Carbonato sódico, Sales ferrosas, etc.

Las sales ferrosas y alcalinas se utilizan como oxidantes y reductores en la industria general y como oxidantes, reductores y ajustadores de ph en el tratamiento de agua y en el tratamiento de vertidos en la fabricación de celulosa durante el procesado de pasta y papel.

- ❑ Fabricación de **otras sales alcalinas (reactivos)**: Sulfhidrato de Sodio/Sulfuro de Sodio, Etilxantato Sódico, Isopropilxantato Sódico, Amilxantato Potásico

Los principales receptores de estos productos son las industrias mineras extractoras de zinc, plomo y cobre en procesos de flotación y sulfurización.

La fabricación de **sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S)** tiene como etapas principales:

Recepción, Dilución, Ajuste de riqueza, Almacenamiento en tanques y carga en cisterna y expedición.

La fabricación de **sulfato de aluminio líquido** tiene como etapas principales:

Recepción, reacción, Filtración, Ajuste de riqueza, Almacenamiento en tanques, Carga en cisterna y expedición.

En los procesos de fabricación de sulfato de aluminio líquido y sólido, y de Policloruro de aluminio se realizan como procesos auxiliares el lavado de los vapores de ácido sulfúrico y de ácido clorhídrico.

### **3.7.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES**

- Durante la fabricación de sulfuro de sodio/sulfhidrato de sodio se podrían generar gases sulfurados ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{SH}_2$ ).
- Durante la fabricación de policloruro de aluminio y sulfato de aluminio se podría dar emisiones de  $\text{SO}_x$  (en forma de nieblas de ácido sulfúrico), HCl,  $\text{PM}_{10}$
- Durante la fabricación de Hipoclorito sódico, Bisulfito sódico, Carbonato sódico se podrían dar emisiones de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , HCl,  $\text{PM}_{10}$ .
- Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite  $\text{SO}_x$ .

## **3.8.- FABRICACIÓN DE PILAS Y BATERÍAS DE PILAS**

### **3.8.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO**

Hay una empresa en la CAPV que se dedica a la fabricación de pilas secas eléctricas, linternas, dióxido de manganeso electrolítico (proceso de reducción del  $\text{MnO}_2$ ), y al diseño y fabricación de máquinas especiales.

Concretamente fabrica: Dióxido de manganeso, Pilas y baterías de pilas de dióxido de manganeso alcalinas y no alcalinas, lámparas eléctricas portátiles.

Dentro de lo que son las pilas electroquímicas, la fabricación se centra en las pilas de potencia (pilas primarias y secundarias).

Las principales etapas de que consta el proceso productivo:

- Preparación del electrolito: el electrolito está constituido por una disolución acuosa de los siguientes compuestos:  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ ,  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El electrolito se utiliza para la formación de la masa positiva y para la formación del papel separador.
- Formación de la masa positiva: primero se procede al secado y la molienda (molino de bolas) del  $\text{MnO}_2$ . Posteriormente el mineral pasa a una mezcladora donde se une al negro de humo,  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , electrolito, para formar la masa positiva.
- Preparación del papel separador.
- Fabricación de la pila: el tubo de zinc, obtenido por extrusión y corte a medida, se envuelve con papel empastado. Se introduce la masa positiva, papel protector y carbón. Se colocan entonces el fondo de cubeta, el sellante, la cápsula, la funda y la cubeta de cierre.
- Otros procesos paralelos son: desengrase de los casquillos de las pilas, baños de niquelado, instalaciones auxiliares (calderas, etc).

### 3.8.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

- Durante el proceso de fabricación se pueden producir emisiones de  $\text{PM}_{10}$ , NMVOC (en operaciones de limpieza y desengrase), etc.

La principal fuente de emisión es la maquinaria de transformación (gases de combustión en secaderos y  $\text{PM}_{10}$  en molienda) del  $\text{MnO}_2$ . Se podrían producir emisiones de  $\text{PM}_{10}$  procedentes de la zona de almacenamiento (manipulación de negro de humo y de  $\text{MnO}_2$ ).

- Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite  $\text{SO}_x$ .

### 3.9.- FABRICACIÓN NEGRO DE CARBONO.

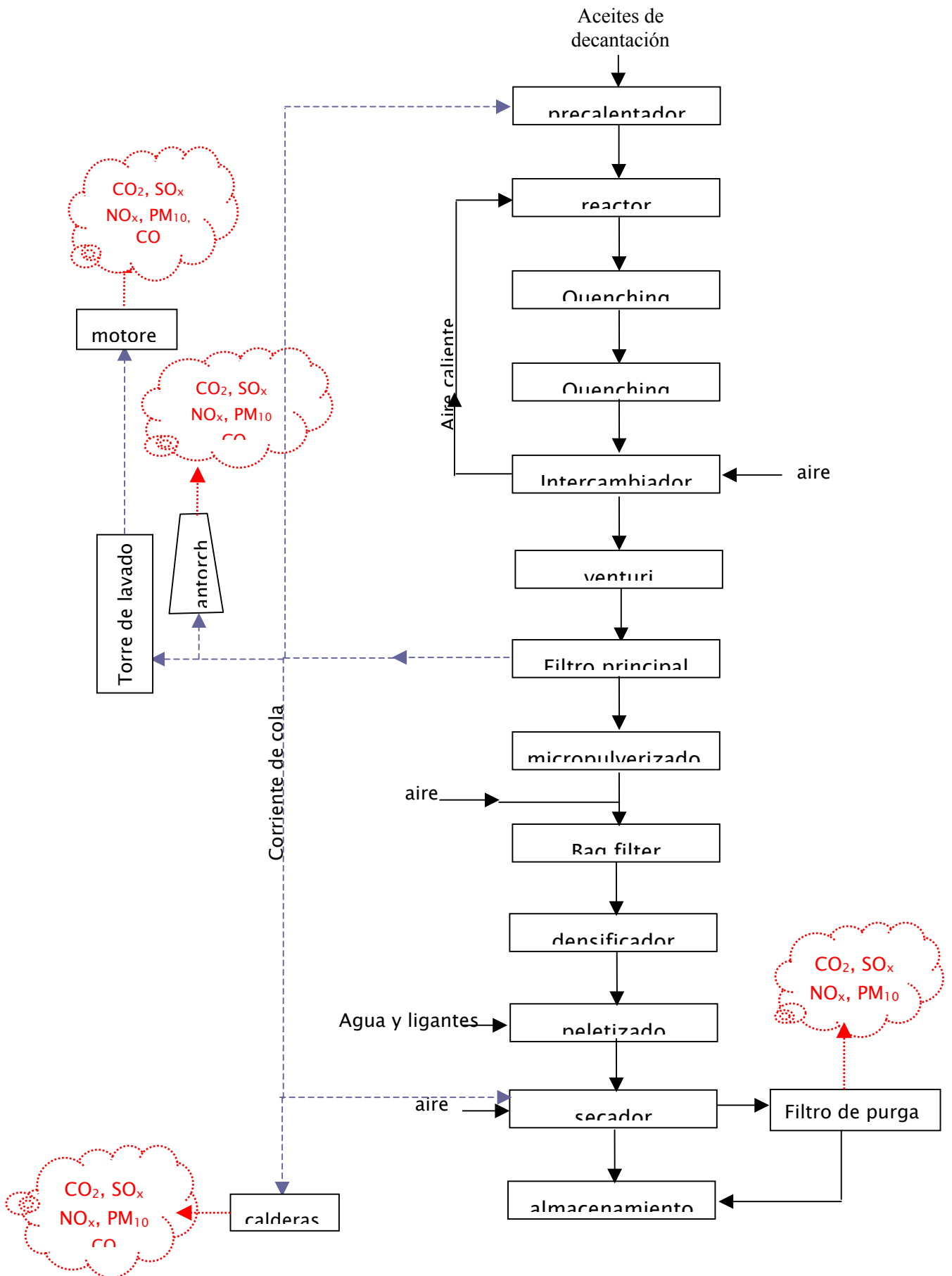
#### 3.9.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO DEL NEGRO DE CARBONO

El negro de carbono se produce por reacción de los aceites de decantación, con una limitada cantidad de aire de combustión a temperaturas de 1320 a 1540°C. El carbón inquemado se recoge como partículas finas y su tamaño viene determinado por las características de producto deseadas.

El negro de carbono se utiliza principalmente como agente reforzante de cauchos y como pigmento negro de tintas, recubrimientos superficiales, papeles y plásticos. Es de naturaleza orgánica aunque no siempre se clasifica como tal.

En la alimentación esta constituida por una mezcla de hidrocarburos pesados  $C_{12}$ -  $C_{20}$  y se inyecta continuamente al de horno de proceso de fuelóleo, donde se descompone para formar negro de carbono. En el horno tienen lugar reacciones de crackeo que cesan cuando los gases del horno se someten al apagado primario con agua. Los gases que llevan el negro de carbono en suspensión, se someten a diversas etapas de enfriamiento hasta que alcanzan una temperatura aproximada de 220°C ; es entonces cuando se hacen pasar a través de unos filtros donde las partículas quedan retenidas. Los gases del proceso o cola que pasan a través de los filtros, están compuestos básicamente de  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  ,  $CO_2$  y algún que otro hidrocarburo. Este gas se quema en diferentes unidades (calderas, secaderos y motores) para su aprovechamiento energético. El negro de carbono obtenido en los filtros principales se densifica y peletiza a un tamaño de grano aproximado de 1mm con la ayuda de agentes ligantes y agua. Los pelets formados se secan y se almacenan para su comercialización.

A continuación se presenta el diagrama de flujo para la producción de negro de carbono.





### 3.9.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Los principales contaminantes que se emiten en la producción de negro de carbono son las partículas, el monóxido de carbono (CO), el CO<sub>2</sub>, los óxidos de nitrógeno ( NO<sub>x</sub> ), compuestos de azufre (SO<sub>x</sub> y SH<sub>2</sub>), metano(CH<sub>4</sub>) y compuestos orgánicos volátiles.

La principal fuente de emisión es la corriente de gases del horno y los vapores del apagado (denominada *tail gas* ). La composición de este gas de cola puede variar significativamente en función del grado de negro de carbono que está siendo fabricado. La combustión de este gas para su aprovechamiento energético o en antorcha, reduce significativamente las emisiones de CO, CH<sub>4</sub>, SH<sub>2</sub> y COV's.

Las instalaciones del País Vasco que fabrican negro de carbono queman el gas de proceso para cubrir parte de sus necesidades energéticas, y la fracción no aprovechada, se ventea a una antorcha:

ETAPA	CONTAMINANTES
Combustión (secaderos, hornos, calderas, motores, antorcha)	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , CO, Partículas sólidas
Secadero, almacenamiento producto	Partículas
Tanques de almacenamiento materias primas	COV's



#### 4.- FERTILIZANTES SIMPLES O COMPUESTOS A BASE DE N, P, K

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.3. “Instalaciones químicas para la fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos)”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.3)	
NH <sub>3</sub>	•
NO <sub>x</sub>	•
SO <sub>x</sub>	•
Hg y compuestos	•
PM <sub>10</sub>	•

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes que la Decisión EPER señala como potenciales ni de los no señalados que potencialmente se podrían emitir.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC
4.3: “Instalaciones químicas para la fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos)”.

##### 4.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Los fertilizantes se formulan usando un término llamado “unidad” y que representa 1% de nutriente y que sirve para denotar el grado del fertilizante. Dicho grado se expresa por medio de los nutrientes fertilizantes primarios, nitrógeno (N), óxido fosfórico (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y óxido de potasio (K<sub>2</sub>O), en este mismo orden (porcentaje de N-porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-porcentaje de K<sub>2</sub>O). De esta forma un fertilizante que contenga 6 unidades (6%) de nitrógeno, 24 unidades (24%) de óxido fosfórico y 12 unidades (12%) de óxido de potasio, tiene un grado que se designa como 6-24-12.

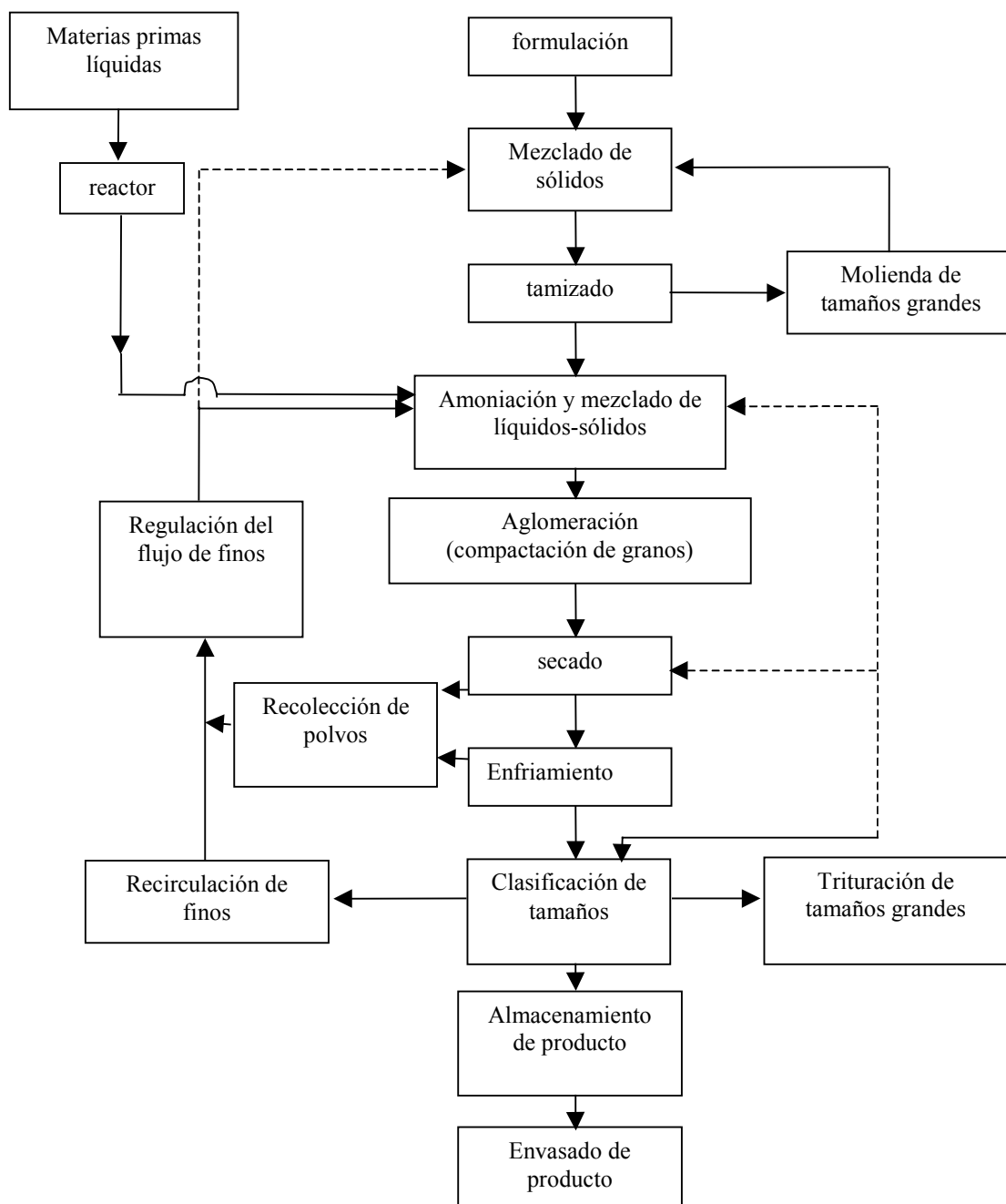
Cuando un material fertilizante o una mezcla no contiene los tres nutrientes vegetales primarios, el que falta se representa en designación del grado con un cero.

Amoniación: el término amoniación se aplica al proceso en el cual se hace reaccionar amoníaco libre con superfosfatos, ya sea solos o con en mezcla con otros materiales fertilizantes, para formar superfosfatos amoniados o fertilizantes mezclados amoniados.

Granulación: un fertilizante granulado es aquél en el que un tamiz de 8 a 20 mallas retiene 95% o mas del producto, y en el cual las partículas más grandes pasan a través de un tamiz con un abertura no mayor de 4 veces de la que del que retiene 95% o mas del producto.

Las etapas clave en el proceso de granulación continua son la operación de mezclado de líquidos y sólidos o amoniación, y la operación de aglomeración o compactación de gránulos, mediante la cual las partículas pequeñas se adhieren entre sí formando masas permanentes más grandes. Las etapas restantes de formulación, mezclado y tamizado de los materiales sólidos, secado, enfriamiento y clasificación por tamaños del producto granular, la trituración y tamizado de los materiales demasiado gruesos, y la recirculación del polvo de las partículas finas al proceso, son importantes para la eficiencia del proceso.

Figura 3: Diagrama de flujo de un proceso típico de granulación.



#### 4.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Los principales contaminantes emitidos a la atmósfera durante la fabricación de fertilizantes son las partículas y el amoníaco.

Se generan emisiones procedentes de instalaciones de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite SO<sub>x</sub>.



## 5.- PRODUCTOS DE BASE FITOFARMACÉUTICOS Y BIOCIDAS

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.4. “*Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas*”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.4)	
NH <sub>3</sub>	•
NMVOC	•
NO <sub>x</sub>	•
PM <sub>10</sub>	•

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes que la Decisión EPER señala como potenciales ni de los no señalados que potencialmente se podrían emitir.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC
4.4: “Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas”.

### 5.1.- FABRICACIÓN DE PLAGUICIDAS

#### 5.1.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Los plaguicidas son el nombre genérico que recibe cualquier sustancia o mezcla de sustancias que es usada para controlar las plagas que atacan los cultivos o los insectos que son vectores de enfermedades. Los plaguicidas químicos sintéticos, son el resultado de un proceso industrial de síntesis química, y se han convertido en la forma dominante del combate a las plagas.

Los plaguicidas se clasifican en una gran variedad de formas: según los organismos que controlan, su concentración, su modo de acción, su composición química, según la presentación de sus formulaciones comerciales y según el uso al que se destinan.

Los plaguicidas de amplio espectro, son biocidas, y se clasifican según los organismos que controlan en:

- Insecticidas: cuando controlan insectos.
- Fungicidas: cuando controlan hongos.
- Herbicidas: cuando controlan plantas o arbenses.
- Acaricidas: cuando controlan ácaros.
- Rodenticidas: cuando controlan roedores.

Se clasifican según su composición química en:

- Insecticidas: organoclorados, organofosforados, Carbamatos, Piretroides, otros.
- Herbicidas: Dinitrofenoles, Triazinas, Ácidos tricloroacéticos, otros.
- Fungicidas: Compuestos de cobre y azufre, fenoles, otros.

#### **5.1.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES**

Las emisiones que podrían producirse debidas al proceso de producción consisten principalmente en compuestos orgánicos (NMVOC) y compuestos orgánicos clorados.

Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite SO<sub>x</sub>.



## 6.- MEDICAMENTOS DE BASE

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.5. “*Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base*”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.5)	
NH <sub>3</sub>	•
NMVOC	•
NO <sub>x</sub>	•
Diclorometano (DCM)	•
Percloroetileno (PER)	•
Tetraclorometano (TCM)	•
Tricloroetileno (TRI)	•
PM <sub>10</sub>	•

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes que la Decisión EPER señala como potenciales ni de los no señalados que potencialmente se podrían emitir.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC
4.5: “Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base”.

### 6.1.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS

#### 6.1.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

La empresa de la CAPV que se encuadra en este subsector se dedica a la fabricación y comercialización de todo tipo de productos farmacéuticos (excepto inyectables) y materias primas de uso farmacéutico (productos químicos para elaborar los fármacos), y a la biotecnología.

Los productos fabricados por áreas terapéuticas son:

Cardiovasculares; Respiratorios; Sistema Nervioso Central -SNC-; Antigota; Osteoporosis, etc.

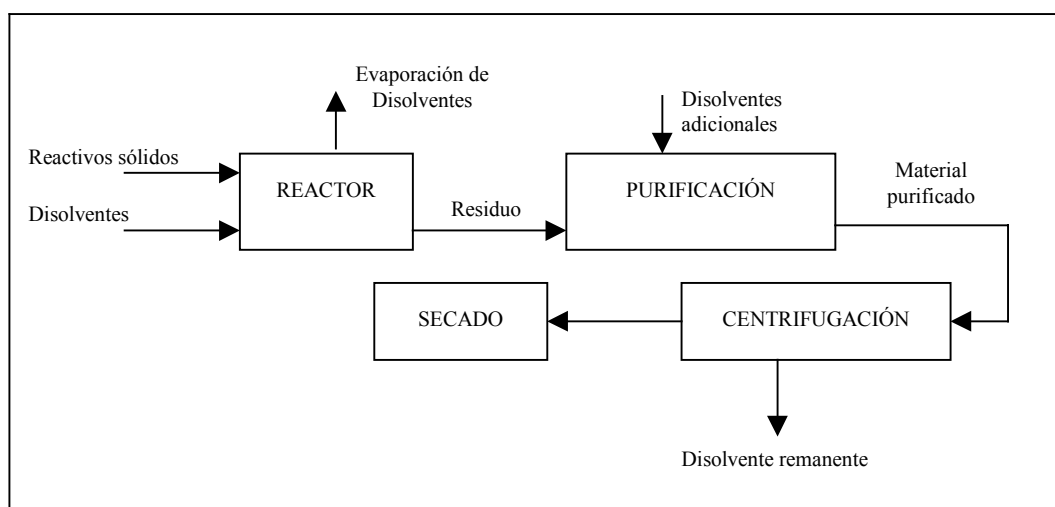
Estos productos se preparan mediante síntesis química y por lo general en procesos por lotes, en pequeñas cantidades. La excepción más notable son los antibióticos, que se obtienen mediante procesos de fermentación y extracción. Generalmente una planta farmacéutica usará el mismo equipo para fabricar diversos productos en diferentes ocasiones, es extraño que un mismo equipo sea destinado para un solo producto.

Entre los procesos de producción (sin entrar muy en detalle) podemos diferenciar:

- La fabricación de productos farmacéuticos en masa, fármacos intermedios e ingredientes activos mediante síntesis, fermentación, o extracción (plantas farmacéuticas primarias)
- Formulación de fármacos y medicinas finales usando los ingredientes activos suministrados por las plantas anteriores.

Los productos orgánicos se emplean como materia prima y como disolventes.

A continuación se presenta un diagrama de flujo de un proceso típico por lotes:



Como regla general el disolvente se recupera en cada etapa de proceso donde es conveniente y económicamente viable. Algunas operaciones implican pérdidas de disolvente muy pequeñas, por lo que los vapores son venteados a la atmósfera por un conducto de gases. Generalmente las operaciones se llevan a cabo en recintos cerrados, de forma que algunos vapores se extraen por el sistema de ventilación de la planta.

#### **6.1.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES**

Las emisiones consisten en su práctica totalidad en disolventes orgánicos que se fugan de los secadores, sistemas de destilación, tanques de almacenamiento, y otras operaciones. Estas emisiones son NMVOC.

Se emite  $PM_{10}$  en ciertas circunstancias.

Se generan emisiones procedentes de instalaciones auxiliares de combustión (calderas, quemadores, etc.) como pueden ser  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ , NMVOC. Si se consume gasóleo y/o fuel se emite  $SO_x$ .

#### **6.1.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN**

Se propone que para cálculo de emisión de NMVOC se utilice el Plan de Gestión de Disolventes según el Real Decreto 117/2.003.



## 7.- FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS

A continuación se presenta una tabla que presenta la relación de los contaminantes atmosféricos que, de forma orientativa, se incluyen en la Guía de Realización del EPER para el epígrafe 4.6. “*Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos*”.

SECTOR QUÍMICO (epígrafe 4.6)	
NH <sub>3</sub>	•
NMVOC	•
NO <sub>x</sub>	•
PM <sub>10</sub>	•

Salvo los contaminantes identificados en cada uno de los procesos (de acuerdo a los epígrafes de la ley IPPC), no se ha podido determinar si se generan o no emisiones del resto de los contaminantes no señalados orientativamente por la Decisión EPER que potencialmente se podrían emitir.

Categoría de actividades e instalaciones según Ley IPPC
4.6: “Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos”.

### 7.1.- FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS

#### 7.1.1.- DESCRIPCIÓN DE PROCESO PRODUCTIVO

Las empresas de la CAPV que se integran en este subsector fabrican como productos principales: Explosivos (TNT), Pólvoras, Nitrocelulosa. Sistemas de iniciación (Detonadores, Cordón Detonante, y Multiplicadores – Booster) en los que se de la síntesis química de los explosivos primarios que son introducidos en los propios sistemas de iniciación. Productos pirotécnicos de tipo civil y militar.

#### ▣ FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS

Los explosivos son compuestos que bajo un impacto mecánico o térmico se descomponen rápida y espontáneamente con el desprendimiento de grandes cantidades de gases y calor.

Los explosivos, en función de la velocidad de su onda de choque, se clasifican en explosivos rápidos o detonantes, con velocidades entre 2.000 m/s y aproximadamente 7.000 m/s y explosivos lentos o deflagrantes, con menos de 2.000 m/s. Los explosivos deflagrantes comprenden las pólvoras (ej. la pólvora negra o de mina (mezcla de nitrato potásico, azufre, y carbón vegetal) y la pólvora sin humo (nitrocelulosa mezclada con otros productos como estabilizadores)), compuestos pirotécnicos, etc.

Los explosivos se dividen en función de la causa que provoca la aparición de la onda detonante, en primarios (Detonadores, Cordón Detonante, y Multiplicadores – Booster) y secundarios (compuestos con nitrocelulosa, nitroglicerina, trinitrotolueno, etc). Como explosivo primario cabe mencionar la “azida de plomo”.

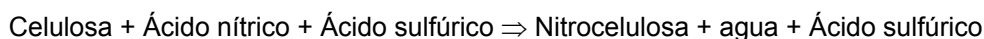
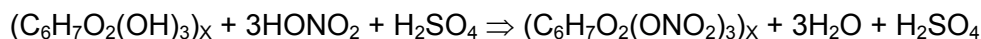
Los explosivos primarios son utilizados en sistemas de iniciación por su alta sensibilidad, y se emplean para iniciar los explosivos secundarios.

La mayor parte de los explosivos se obtienen por "nitrición", bien sea una nitrición propiamente dicha, o una esterificación (de alcoholes con ácido nítrico). En el proceso se suele formar agua, que diluye al ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y paraliza su acción.

- Fabricación de nitrocelulosa

Resulta de la esterificación de los radicales alcohólicos de la celulosa por el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). En realidad, no se emplea el ácido nítrico solo, pues la formación de una cierta cantidad de agua diluiría el ácido y detendría la reacción. Para evitar esto se le agrega ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), este absorbe agua a medida que aparece.

La Nitrocelulosa se prepara mediante un “proceso continuo” en el que se utiliza un nitrador especialmente diseñado. La celulosa se mezcla con ácido nítrico y sulfúrico en el nitrador según la reacción que se presenta a continuación:



Después de la nitrición, la nitrocelulosa bruta se centrifuga para eliminar la mayoría de los ácidos nitrosos utilizados y se le somete a una serie de tratamientos de cocción y lavado con agua con objeto de purificar el producto final.

- Fabricación de TNT

El principal explosivo secundario rápido que se fabrica para uso comercial y militar es el TNT (trinitrotolueno). Se puede preparar a partir de un proceso continuo o discontinuo a partir de la utilización de tolueno, ácido nítrico, y ácido sulfúrico como materias primas.

La fabricación de TNT comienza en la fase de Nitración de tolueno, que tiene lugar en un proceso de 3 etapas en una serie de reactores según figura:

Figura 4: Nitración de Tolueno

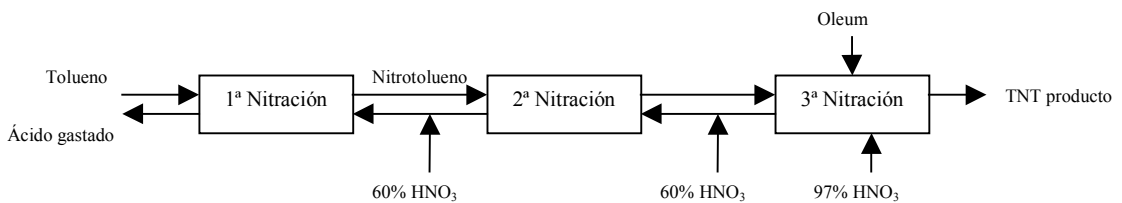
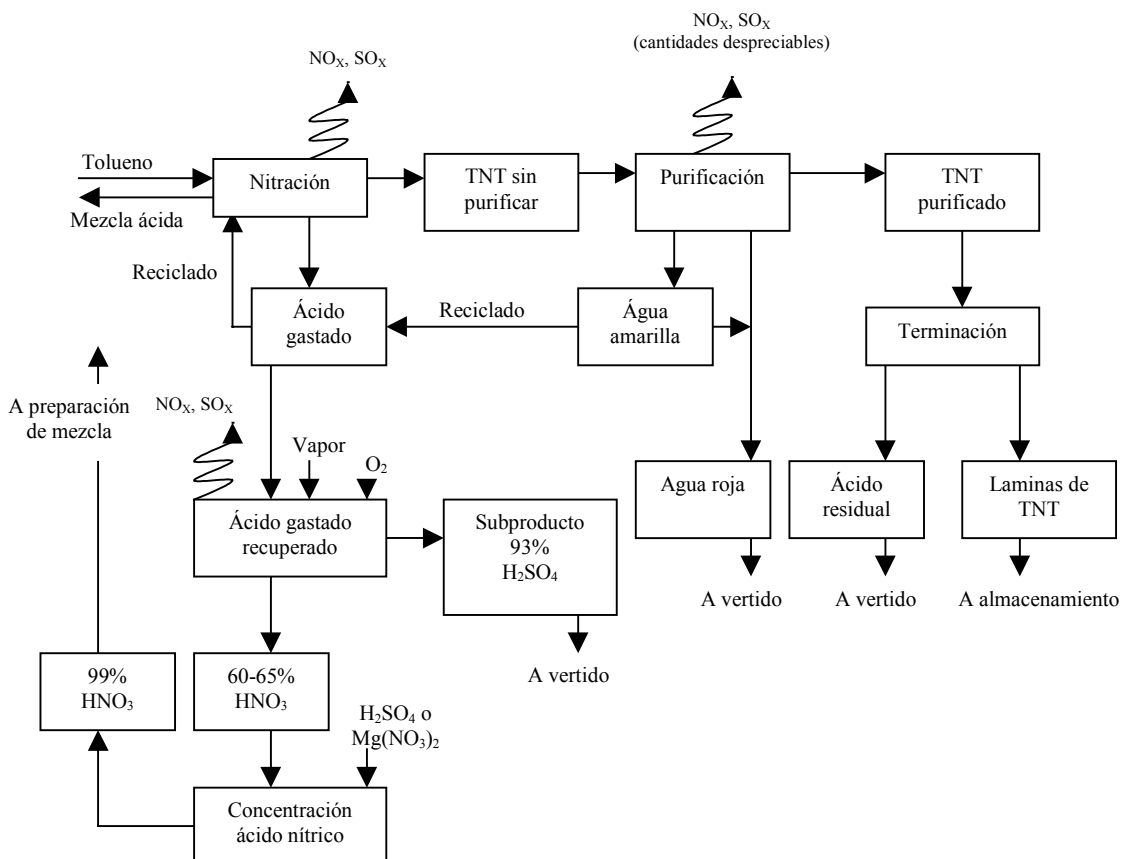


Figura 5: Producción de TNT



## ❑ FABRICACIÓN DE SISTEMAS DE INICIACIÓN

- En lo que se refiere a la **fabricación de sistemas de iniciación**, en la CAPV se fabrican Detonantes, Cordones detonantes, Multiplicadores-Booster.

## ❑ FABRICACIÓN DE PRODUCTOS PIROTÉCNICOS DE TIPO CIVIL Y MILITAR

La descripción del proceso productivo viene a ser el siguiente:

- Los productos químicos constitutivos de la fórmula pirotécnica se mezclan en máquinas por control remoto, mayoritariamente por vía húmeda con adición de disolvente volátil. Una vez granulada la mezcla y evaporado el disolvente, se prensa en las cantidades y con los recipientes adecuados.
- Montaje de los elementos auxiliares necesarios (sistema de encendido, estabilizadores, etc.) y la fabricación del artefacto se termina con las operaciones finales de pintado, rotulado, etiquetado, marcado de fechas y lotes de fabricación y embalaje final.

### 7.1.2.- EMISIONES ATMOSFÉRICAS: IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Tabla 5: CONTAMINANTES EMITIDOS EN LA FABRICACIÓN DE EXPLOSIVOS

ETAPA	Contaminante							
	Pb	PM <sub>10</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	SO <sub>x</sub>	NMVOC	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Producción por etapas de TNT								
Reactores de nitración			*			•	•	
Concentradores de ácido sulfúrico			*		*			
Incinerador "red water"		*	*		*			
Escape "sellite"								
Producción en continuo de TNT								
Reactores de nitración			*			•		
Incinerador "red water"		*	*		*			
Producción de Nitrocelulosa								
Reactores de nitración			*		*		•	
Concentrador de ácido nítrico			*				•	
Concentrador de ácido sulfúrico					*			
Tubos de destilación			*					
Instalaciones auxiliares de combustión								
Calderas, quemadores, etc.			*	*	*	*		*

• No se dispone de factor de emisión.

\* Se dispone de factor de emisión.



---

#### ❑ **Fabricación de explosivos**

**En la fabricación de TNT** se producen **venteos de NO<sub>x</sub>** a través de scrubbers durante la recuperación de ácido nítrico. Se emite NO<sub>x</sub> en los reactores de nitración.

Se generan emisiones de NO<sub>x</sub> durante la producción de nitrocelulosa debido a la utilización de ácido nítrico como materia prima, y se suelen ventear a absorbedores de NO<sub>x</sub> (con agua).

Las **emisiones de NO<sub>x</sub> generadas durante la fabricación de Nitrocelulosa** están influidas por el contenido de N<sub>2</sub> y calidad del producto deseado. Las emisiones dependen igualmente de las condiciones de operación. El proceso de producción nunca llega a un régimen permanente, la concentración de las emisiones puede variar considerablemente con el tiempo, y la fluctuación de las emisiones va a influir en la eficacia de los métodos de control.

Se pueden generar emisiones de **NMVOC's** en forma de vapores fugitivos procedentes principalmente de reactores de nitración y operaciones de recuperación de disolventes. Se generan emisiones de **Tetracloroetileno** en operaciones de limpieza, como desengrase.

#### ❑ **Emisiones de la destrucción de explosivos, fumígenos o munición por explosión o quemado.**

Se pueden generar emisiones incontroladas de **NO<sub>x</sub> y Partículas (PM<sub>10</sub>)** procedentes de la combustión al aire libre de residuos explosivos y material de embalaje contaminado. Asimismo se pueden generar emisiones de óxidos de Pb y de Mg.

Suelen ser emisiones puntuales y esporádicas, y no confinadas.

#### ❑ **Gases de combustión en operaciones auxiliares**

Se producen cantidades variables de gases de combustión (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC's, SO<sub>x</sub>) en función del combustible utilizado en equipos de generación de vapor (calefacción y aire acondicionado).

## 7.1.3.- EVALUACIÓN DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDA/CÁLCULO/ESTIMACIÓN

Se presentan a continuación en forma de tabla los factores de emisión según proceso. Son factores apropiados para la evaluación de emisiones a largo plazo o en plantas de producción continua. La utilización de los factores de emisión por parte de las empresas se dará cuando ellas mismas consideren que el factor en cuestión se adapta al proceso particular que se desarrolla en su instalación.

PROCESO		CONTAMINANTE			
		PM <sub>10</sub>	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Nieblas HNO <sub>3</sub>
Producción por etapas de TNT (kg contaminante/t TNT producido)					
Reactores de nitración	Recuperación de humos			12,5 (3-19)	0,5 (0,15-0,95)
	Recuperación de ácido			27,5 (0,5-68)	46 (0,005-137)
	Concentradores de ácido nítrico			18,5 (8-36)	
Concentradores de ácido sulfúrico	Precipitador electrostático		7 (2-20)	20 (1-40)	
	Precipitador electrostático con scrubber		Despreciable	20 (1-40)	
Incinerador "red water"	Sin control	12,5 (0,015-63)	1 (0,025-1,75)	13 (0,75-50)	
	Lavador húmedo (wet scrubber)	0,5	1 (0,025-1,75)	2,5	
Escape "Sellite"			29,5 (0,005-88)		
Producción en continuo de TNT (kg contaminante/t TNT producido)					
Reactores de nitración	Recuperación de humos			4 (3,35-5)	0,5 (0,15-0,95)
	Recuperación de ácido			1,5 (0,5-2,25)	0,01 (0,005-0,015)
Incinerador "red water"		0,13 (0,015-0,25)	0,12 (0,025-0,22)	3,5 (3-4,2)	
Producción de Nitrocelulosa (kg contaminante/t Nitrocelulosa producida)					
Reactores de nitración			0,7 (0,04-1)	7 (1,85-17)	9,5 (0,25-18)
Concentrador de ácido nítrico				7 (5-9)	
Concentrador de ácido sulfúrico			34 (0,2-67)		
Tubos de destilación				1	

Primero se da el valor promedio y después el rango entre paréntesis. Los valores simples dados sin rango se refieren a valores de una única fuente. La EPA asume que las emisiones de NO<sub>x</sub> no se ven afectadas por el scrubber.

## 8.- PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Los calentadores de proceso están integrados en gran número de procesos químicos. El calor derivado de los calentadores de llama y el vapor de las calderas es necesario para gran número de los procesos de las instalaciones químicas. El vapor se suele emplear para la destilación, reacciones químicas, calentamiento y secado. Gran parte de la energía consumida en la manufactura de productos químicos se utiliza para los calentadores y calderas.

En las operaciones de contacto directo, el vapor se utiliza como un medio de arrastre o como fluido de proceso. En algunas aplicaciones el vapor se puede usar como en los inyectores de vacío para producir el vacío. El vapor también se utiliza para el secado, evaporación y otro tipo de procesos que requieran un calentamiento indirecto.

Los calentadores de proceso se utilizan extensivamente para suministrar calor para elevar la temperatura de las corrientes de proceso de forma que tenga lugar la reacción química o la destilación.

Las temperaturas máximas de fluido que se alcanzan los calentadores de proceso rondan los 510 °C. Los precalentadores de aire son intercambiadores de calor que aprovechan el calor de los gases de salida para calentar el aire de combustión.

Los hornos se pueden utilizar para la incineración de algunas corrientes de proceso que contengan compuestos contaminantes del aire, productos tóxicos químicos o residuos peligrosos. Las temperaturas alcanzadas en este tipo de hornos suelen ser mucho mayores que las que se alcanzan en las calderas convencionales.

Tabla 6: Factores de emisión para instalaciones de combustión

Contaminante	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NMVOC's	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	N <sub>2</sub> O	PM <sub>10</sub>	
Etapa de proceso	g/GJ	g/GJ	Kg/GJ	g/GJ	g/GJ	g/GJ	g/GJ	g/GJ	
<b>Instalaciones auxiliares</b>									
Calderas y quemadores (<50 MW)									
Gas natural	Aire	1,4	10	55,8	5	62	Desp.	1	Incont. Desp.
	oxígeno	Desp.	Desp.	56,1	Desp.	Desp.	Desp.	Desp.	Incont. Desp.
Fuelóleo	3	10	77,0	10	150	497,6	0,26	Incont. 18,2	
Gasóleo C	0,2	10	73,7	15	80	92,31	0,26	Incont. 3,23	
GLP's	1	17	62,8	1,7	99	Desp.	4,5	Incont. 3,	
Turbinas gas									
Gas natural	4	10	55,8	4	160	Desp.	4	Incont. 0,9	
GLP's	1	1,6	62,8	1	398	Desp.	14	Incont. 2	
Motores estacionarios									
Gas natural	4,7	136	55,8	47	1200	Desp.		Incont. Desp	
Gasolina	1,5	28,4	69,0	1321	738	38		Incont. 45,25	
Fuelóleo	3	430,0	77,0	163	1996	430		Incont. 140,3	
Biomasa									
Cortezas	12	290		50	100	5,2	5,9	Elect 18	

g/GJ :gramo contaminante por Giga Julio de combustible consumido.

Desp.: despreciable

Incont. Incontrolado

Factores de emisión del CO<sub>2</sub> suponiendo un valor de oxidación de referencia de 0,99 para todos los combustibles sólidos y 0,995 para todos los demás combustibles. (Decisión de la Comisión de 29 de enero de 2004)

Tabla 7: Factores de paso a unidades de energía para los combustibles (PCI: poder calorífico inferior).

Tipo de combustible	Unidad disponible	Unidad requerida	Relación de paso*
Gas natural	MWh (PCS)	GJ	3,3 GJ/ MWh
Gas natural	MWh (PCI)		3,6 GJ/ MWh
Gas natural	Nm <sup>3</sup>		0,038 GJ/Nm <sup>3</sup>
Gas natural	Termias (PCS)		0,0038 GJ/ termia
Fuelóleo	Toneladas		40,2 GJ/ Tm
Gasóleo C	Toneladas		43,3 GJ/ Tm
Gasóleos A y B	Toneladas		43,3 GJ/ Tm
Gasolina	toneladas		44,80 GJ/ Tm
GLP´s	Toneladas		47,31 GJ/ Tm

\*(Balances de Energía, EVE 2000)

Para el caso del PCI de la hulla, se recomienda el uso de del valor calorífico neto representativo de cada partida de combustible en una instalación.

El poder calorífico de la biomasa está en gran medida determinado por su contenido en humedad. Debido a la variabilidad del PCI de las cortezas se recomienda que sea determinado por medición.



## 9.- EVALUACIÓN DE LAS EMISIONES

El Sector Químico en la CAPV presenta una amplia gama de procesos, cada uno de los cuales tiene sus propias especificidades, ya que en gran parte de los casos cada proceso es específico de la propia empresa.

Se describen a continuación los métodos de medición y cálculo de las emisiones que se plantean para este sector.

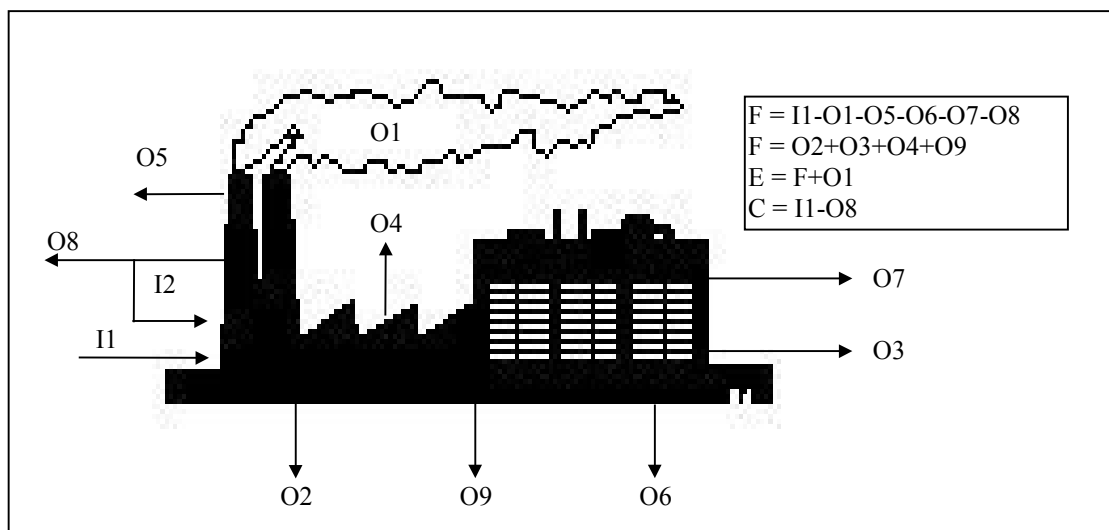
- **Utilización del Plan de Gestión de Disolventes (Real Decreto 117/2.003). Cálculos y estimaciones (rendimiento de procesos y estequiometría).** (código C: calculado).

Es adecuado para el cálculo de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) utilizados en los procesos de fabricación y que no reaccionan químicamente y por tanto no se consumen en el proceso.

No es adecuado para el cálculo de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) que se alteran químicamente (ej, monómeros) y para los compuestos químicos que se forman como resultado de reacciones químicas, degradación térmica, etc. Puede tener problemas de exactitud, aunque puede servir como una primera aproximación.

Según el Plan de Gestión de Disolventes:

Para el cálculo de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, se realizará un balance de masa de los disolventes de las distintas corrientes de la fábrica, tal como se muestra en la figura adjunta. Las emisiones totales (E) de disolventes son la suma de las emisiones por chimenea y las emisiones fugitivas (F).



Identificación de las corrientes de la fábrica de la figura:

I1 = Cantidad de disolvente materia prima.

I2 = Cantidad de disolvente reutilizado.

O1 = Emisiones atmosféricas.

O2 = Vertidos líquidos que contienen disolventes.

O3 = Cantidad de disolvente que contiene el producto.

O4 = Emisiones fugaces.

O5 = Disolventes perdidos en reacciones físicas o químicas. Habría que tener en cuenta por ejemplo los eliminados en el tratamiento de gases por incineración.

O6 = Cantidad de disolvente que contienen los residuos recogidos.

O7 = Disolventes vendidos como productos comerciales.

O8 = Disolventes contenidos en preparados recuperados para su reutilización.

O9 = Disolventes contenidos en otras vías.

**☐ Medición con monitores continuos dentro de la corriente** (código **M**: medido).

Es el método más adecuado para el cálculo de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) que se alteran químicamente (ej, monómeros), y para los compuestos químicos que se forman como resultado de reacciones químicas, degradación térmica, etc.



- ❑ **Medición puntual previa extracción de muestra de la corriente** (código M: medido). Puede ser un método adecuado para la medición de partículas ( $PM_{10}$ ) y compuestos inorgánicos como HCl.

Para algunos procesos se han planteado factores de emisión de acuerdo a lo expuesto en la bibliografía (EPA principalmente), pero no se tiene constancia de cual es el grado de adaptación de estos factores a los procesos particulares desarrollados en la CAPV. Debido a ello, la utilización de los mismos no se considera prioritaria si se dispone de un método alternativo.



## 10.- CÁLCULO DE LAS EMISIONES. EJEMPLO PRÁCTICO

Se ha centrado este apartado en el cálculo de las emisiones (principalmente de NMVOC) durante la fabricación de plásticos (polímeros) por considerar que es uno de los subsectores químicos de mayor complejidad a la hora de estimar las emisiones a la atmósfera.

Se van a considerar 2 tipos de compuestos:

- Los compuestos químicos que se consumen (tales como monómeros): se refieren a los utilizados en los procesos de fabricación y que son alterados químicamente y consumidos en dichos procesos. Por ejemplo el MDI (methylene di-para-phenylene isocyanate) consumido en la fabricación de Poliuretano.
- Los compuestos químicos que no se consumen: se refieren a los utilizados en los procesos de fabricación y que no reaccionan químicamente y por consiguiente no se consumen en el proceso. Por ejemplo, el pentano utilizado como agente de soplado para reducir la densidad de productos de poliestireno, es liberado a través de los distintos procesos sin alteración química, permaneciendo siempre algo de pentano en el producto.

En la tabla que se presenta a continuación se señala el método de estimación de las emisiones preferido y alternativo para los procesos de fabricación de productos plásticos.

Contaminante	Método preferido	Método alternativo
Compuestos químicos que no se consumen	Balance de masa	Medidas de emisión Factores de emisión
Compuestos químicos que se consumen y compuestos químicos formados como resultado de reacciones químicas, degradación térmica, etc.	Medidas de emisión	Factores de emisión Balance de masa
Partículas totales	Medidas de emisión	Factores de emisión

## 10.1.- CÁLCULO DE EMISIONES MEDIANTE BALANCE DE MASA

Para usar este método (código **C**: calculado) es necesaria información adicional acerca de las sustancias:

- Densidad de la sustancia
- Contenido de VOC's
- Concentración de contaminante

Esta información estará disponible en las hojas de especificaciones técnicas o hojas de seguridad dadas por el fabricante para cada sustancia particular.

Si la concentración de contaminante en la sustancia es conocida se aplica el siguiente balance de masa para la estimación de su emisión:

$$E_{hr,x} = Q_{in} \times X_{in} - Q_{out} \times X_{out}$$

Donde:

$E_{hr,x}$  = Emisión horaria de contaminante x (kg/h)

$Q_{in}$  = Sustancia de entrada a proceso (m<sup>3</sup>/h)

$Q_{out}$  = Sustancia de salida de proceso como residuo, sustancia recuperada, o con producto de salida (m<sup>3</sup>/h)

$X_{in}$  = Concentración de contaminante x (kg/m<sup>3</sup>) en sustancia que entra a proceso

$X_{out}$  = Concentración de contaminante x (kg/m<sup>3</sup>) en sustancia que sale de proceso

**Se presenta un ejemplo de cómo se calcula la emisión a partir de un balance de masa para un VOC que no se consume durante el proceso.**

Datos de partida:

- Período considerado: 1 hora
- Durante ese tiempo se utilizan 10 dm<sup>3</sup> (litros) de un disolvente de limpieza que contiene 0,85 kg VOC/dm<sup>3</sup>.
- Después del período considerado (1 hora), quedan 7,5 dm<sup>3</sup> (litros) de disolvente. La concentración de VOC en el disolvente residual es de 0,7 kg VOC/dm<sup>3</sup>.

$$Q_{in} = 10 \text{ dm}^3/\text{h}$$

$$Q_{out} = 7,5 \text{ dm}^3/\text{h}$$

$$X_{in} = 0,85 \text{ kg VOC/ dm}^3$$

$$X_{out} = 0,7 \text{ kg VOC/ dm}^3$$

$$E_{hr,x} = Q_{in} \times X_{in} - Q_{out} \times X_{out} =$$

$$(10 \text{ dm}^3/\text{h} \times 0,85 \text{ kg VOC/ dm}^3) - (7,5 \text{ dm}^3/\text{h} \times 0,7 \text{ kg VOC/ dm}^3) =$$

$$3,25 \text{ kg VOC/hora}$$

Si se desconociera la concentración de VOC en la sustancia, pero se conociera en cambio su densidad y porcentaje en masa, se podría utilizar de la misma manera un balance de masa. En este caso la emisión de VOC se calcularía con al siguiente ecuación:

$$E_{hr,x} = (Q_{in} - Q_{out}) \times d \times \text{wt}\%_x / 100$$

Donde:

$E_{hr,x}$  = Emisión horaria de contaminante x (kg/h)

$Q_{in}$  = Sustancia de entrada a proceso ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

$Q_{out}$  = Sustancia de salida de proceso como residuo, sustancia recuperada, o con producto de salida ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

$d$  = densidad de sustancia ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\text{wt}\%$  = Porcentaje en peso de contaminante x en la sustancia (%)

- Se presenta un ejemplo de cómo se calcula la emisión de Tolueno a partir de un balance de masa para un proceso de limpieza que utiliza un agente limpiador que lo contiene.

Datos de partida:

$$Q_{in} = 10 \text{ dm}^3/\text{h}$$

$$Q_{out} = 7,5 \text{ dm}^3/\text{h}$$

$$d = 0,85 \text{ kg VOC/ dm}^3$$

$$\text{wt}\%_x = 25\% \text{ tolueno}$$

$$E_{hr, \text{tolueno}} = (Q_{in} - Q_{out}) \times d \times wt\%_x / 100 =$$

$$(10 \text{ dm}^3/\text{h} - 7,5 \text{ dm}^3/\text{h}) \times 0,85 \text{ kg VOC} / \text{dm}^3 \times 25/100 =$$

$$0,53 \text{ kg tolueno/hora}$$

## 10.2.- CÁLCULO DE EMISIONES A PARTIR DE MEDIDAS DE EMISIÓN

Las medidas de emisión (código **M**: medido) pueden ser utilizadas para la evaluación de las emisiones de Partículas Sólidas (necesidad de pasar a  $PM_{10}^*$ ), VOC que se consumen durante el proceso y compuestos inorgánicos (como HCl) durante la fabricación de plásticos.

- Las medidas de GASES ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) se corresponden por lo general con 3 muestras por lo que tendremos  $Gas_1$ ,  $Gas_2$ ,  $Gas_3$  y 3 caudales en base seca  $C_{S1}$ ,  $C_{S2}$ ,  $C_{S3}$  ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ).

$$\text{El caudal másico } G \text{ (mg Gas/h)} = (Gas_1 \times C_{S1} + Gas_2 \times C_{S2} + Gas_3 \times C_{S3})/3$$

- Las medidas de cada metal pesado ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) se corresponden por lo general con 3 muestras por lo que tendremos  $Metal_1$ ,  $Metal_2$ ,  $Metal_3$  y 3 caudales en base seca  $C_{S1}$ ,  $C_{S2}$ ,  $C_{S3}$  ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ).

$$\text{El caudal másico } M_{\text{metal}} \text{ (mg metal pesado/h)} = (Metal_1 \times C_{S1} + Metal_2 \times C_{S2} + Metal_3 \times C_{S3}) / (3 \times 10^3)$$

- Las medidas de PM ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) se corresponden por lo general con 3 muestras por lo que tendremos  $PM_1$ ,  $PM_2$ ,  $PM_3$  y 3 caudales en base seca  $C_{S1}$ ,  $C_{S2}$ ,  $C_{S3}$  ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ).

$$\text{El caudal másico } M \text{ (mg PM/h)} = (PM_1 \times C_{S1} + PM_2 \times C_{S2} + PM_3 \times C_{S3})/3$$

La fórmula general de cálculo a aplicar sería:

Si la concentración de contaminante está dada en ppm:

\* Si no se dispone de distribución del tamaño de partículas para realizar paso  $PM \rightarrow PM_{10}$  surge la necesidad de medir directamente  $PM_{10}$ .

$$\text{Emisiones (Kg/año)} = \text{concentración (ppm)} \times [\text{PM contaminante (g/mol)/22.4 (l/mol)}] \times \text{Caudal}_{\text{bs}}^{\diamond} \text{ (Nm}^3\text{/h)} \times \text{horas funcionamiento instalaciones/10}^6$$

A continuación se presentan algunas de las relaciones de paso de ppm a mg/Nm<sup>3</sup> más habituales. Se aplica posteriormente la fórmula que se presenta abajo.

De	a	Multiplicar por:
ppm NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	2,05
ppm SO <sub>x</sub>		2,86
ppm CO		1,25
ppm N <sub>2</sub> O		1,96
ppm CH <sub>4</sub>		0,71

Condiciones Normales: 0 °C, 1 atm

$$\text{Emisiones (Kg/año)} = \text{concentración (mg/Nm}^3\text{)} \times \text{Caudal}_{\text{bs}} \text{ (Nm}^3\text{/h)} \times \text{horas funcionamiento instalaciones/10}^6$$

Se presenta a continuación un **ejemplo numérico** a partir de los siguientes datos disponibles:

Concentración CO (ppm): CO<sub>1</sub> = 100, CO<sub>2</sub> = 120, CO<sub>3</sub> = 140

Horas funcionamiento instalación = 3.560 horas/año

C<sub>bs1</sub> = 100.000 Nm<sup>3</sup>/h, C<sub>bs2</sub> = 110.000 Nm<sup>3</sup>/h, C<sub>bs3</sub> = 120.000 Nm<sup>3</sup>/h

## RESOLUCIÓN

1. Paso de ppm a mg/Nm<sup>3</sup>:

$$\text{CO}_1 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} = 100 \times 1,25 = 125$$

$$\text{CO}_2 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} = 120 \times 1,25 = 150$$

$$\text{CO}_3 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} = 140 \times 1,25 = 175$$

2. Media aritmética de productos CO<sub>x</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>) x C<sub>bsx</sub> (Nm<sup>3</sup>/h)

<sup>♦</sup> Caudal en base seca

$$\text{CO}_x \times \text{Cbs}_x \text{ (mg/h)} = [(125 \times 100.000) + (150 \times 110.000) + (175 \times 120.000)]/3 = 16.666.667 \text{ mg/h}$$

3. Aplicación de fórmula.

$$\text{Emisiones CO (kg/año)} = 16.666.667 \text{ (mg/h)} \times 3.560 \text{ horas/año} \times 1/10^6 = \mathbf{59.333, 334 \text{ kg/año}}$$

### 10.3.- CÁLCULO DE EMISIONES A PARTIR DE FACTORES DE EMISIÓN

Se presenta el cálculo de las emisiones procedentes de una caldera alimentada con gas natural como combustible y aire como comburente. La caldera tiene un consumo de 300 GJ anuales.

El cálculo a partir de factores de emisión para los principales contaminantes emitidos ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{NO}_x$ , NMVOC) sería el siguiente:

$$E_{\text{CO}_2}[\text{kg CO}_2/\text{año}] = 55,8 \text{ Kg/GJ} \times 300 \text{ GJ/año} = \mathbf{16.740 \text{ kg CO}_2/\text{año}} \text{ (código C: calculado)}$$

$$E_{\text{NO}_x}[\text{kg NO}_x/\text{año}] = 62 \text{ g/GJ} \times 300 \text{ GJ/año} = \mathbf{18,6 \text{ kg NO}_x /\text{año}} \text{ (código C: calculado)}$$

$$E_{\text{CO}}[\text{kg CO/año}] = 10 \text{ g/GJ} \times 300 \text{ GJ/año} = \mathbf{3 \text{ kg CO/año}} \text{ (código C: calculado)}$$

$$E_{\text{NMVOC}}[\text{kg NMVOC/año}] = 5 \text{ g/GJ} \times 300 \text{ GJ/año} = \mathbf{1,5 \text{ kg NMVOC /año}} \text{ (código C: calculado)}$$



---

## 11.- BIBLIOGRAFÍA

1. Comisión Europea – Dirección General de Medio Ambiente. Decisión EPER de la Comisión de 17 de Julio de 2.000 (2.000/479/CE)
2. Comisión Europea – Dirección General de Medio Ambiente. Documento de orientación para la realización del EPER. Noviembre de 2.000
3. Ley 16/2.002, de 1 de Julio, de prevención y control integrados de la contaminación – Ley IPPC.
4. Real Decreto 117/2.003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.
5. Guía EPER Sectorial – Industria del Vidrio. Ministerio de Medio Ambiente.
6. European Integrated Prevention and Pollution Control Bureau. “Large Volume Organic Chemical Industry” – December 2.001.
7. European Environment Agency. European Monitoring and Evaluation Programme – Core Inventory of Air Emissions in Europe (EMEP-CORINAIR). Atmospheric Emission Inventory Guidebook – 3<sup>rd</sup> Edition
8. Environmental Protection Agency. Air CHIEF - Compilation of Air Pollutant Emission Factors – AP 42. December 2.001.
9. Intergovernmental Panel on Climate Change – Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. Revised 1.996 IPPC Guidelines.
10. Energy Efficiency and Renewable Energy Network – U.S. Department of Energy. Office of Industrial Technologies.



# ANEXOS



**ANEXO I**



## I. LEGISLACIÓN APLICABLE (VIGENTE Y FUTURA)

### □ Decreto 833/1.975

Este Decreto desarrolla la Ley 38/1.972 de protección del ambiente atmosférico.

En su **anexo II** se relacionan las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera, clasificadas en 3 grupos (A, B, C), en virtud de lo cuál se establecen las exigencias y requisitos de control.

En su **anexo IV** se establecen los límites de emisión de contaminantes a la atmósfera permitidos para las principales actividades industriales potencialmente contaminadoras de la atmósfera. Hay que hacer notar que en el apartado 27 “actividades industriales diversas no especificadas en este anexo”, del citado anexo se fijan los límites de emisión para actividades no especificadas en ningún otro apartado.

DECRETO 833/1.975		
<b>Anexo II</b>	Grupo A	
	1.6.1	Producción de fertilizantes orgánicos e inorgánicos (excepto los potásicos)
	1.6.2	Fabricación de gases para síntesis química que emitan contaminantes incluidos en el Anexo III del decreto.
	1.6.3	Producción de halógenos y sus hidrácidos y procesos en que se emitan sistemáticamente
	1.6.5	Producción de cloruros, oxiclорuros y sulfuros de carbono, azufre y fósforo
	1.6.6	Producción de azufre y sus ácidos y tratamiento de sulfuros minerales
	1.6.7	Producción de ácidos nítrico fosfórico
	1.6.11	Producción de carburos metálicos
	1.6.12	Producción de hidrocarburos alifáticos
	1.6.13	Producción de hidrocarburos aromáticos
	1.6.14	Producción de derivados orgánicos de azufre, cloro, plomo y mercurio
	1.6.17	Producción de betún, brea y asfalto de petróleo
	1.6.19	Producción e negros de humo
1.6.21	Producción de óxido de zinc	



DECRETO 833/1.975		
<b>Anexo II</b>	Grupo B	
	2.1.2	Generadores de vapor de capacidad superior a 20 toneladas de vapor por hora y generadores de calor de potencia calorífica superior a 2.000 termias por hora.
	2.6.8	Producción de hidrocarburos halogenados
	2.6.11	Producción de formol, acetaldehído y acroleina y sus alquilderivados
	2.6.12	Producción y utilización de aminas
	2.6.13	Producción de ácidos grasos industriales
	2.6.14	Preparación de mezclas bituminosas a base de asfalto, betunes, alquitranes y breas
	2.6.16	Producción de colorantes orgánicos sintéticos
	2.6.17	Producción de litopón, azul de ultramar, azul de prusia y peróxido de hierro
	2.6.18	Saponificación y cocción del jabón
	2.6.20	Producción de plásticos para moldeo del tipo vinílico, fenólico, acrílico, uretánico y halogenado
	2.6.22	Producción de viscosa y fibras acrílicas
	2.6.25	Producción de tintas de imprenta
	2.6.26	Producción de plaguicidas
	2.6.27	Fabricación de colas y gelatinas
2.12.1	Aplicación en frío de barnices no grasos, pinturas y tintas de impresión sobre cualquier soporte, y cocción o secado de los mismos, cuando la cantidad almacenada en el taller es superior a 1.000 litros.	

<b>DECRETO 833/1.975</b>		
<b>Anexo II</b>	<b>Grupo C</b>	
	3.1.1	Generadores de vapor de capacidad igual o inferior a 20 toneladas métricas de vapor por hora y generadores de calor de potencia calorífica igual o inferior a 2.000 termias por hora.
	3.6.1	Producción de cloruro y nitrato de hierro
	3.6.2	Producción de compuestos de cadmio, zinc, cromo, magnesio, manganeso y cobre
	3.6.6	Fabricación de productos detergentes
	3.6.7	Producción de celuloide y nitrocelulosa
	3.6.8	Producción de pinturas, barnices y lacas
	3.6.10	Fundido de resinas
	3.6.12	Moldeo por fusión de objetos parafínicos
	3.12.1	Aplicación en frío de barnices no grasos, pinturas y tintas de impresión sobre cualquier soporte, y cocción o secado de los mismos, cuando la cantidad almacenada en el taller sea igual o inferior a 1.000 litros.
3.12.4	Focos de emisión cuya suma de emisiones totalice 36 toneladas de emisión continua o más por año, de uno cualquiera de los contaminantes principales: SO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , Hidrocarburos, Polvos y Humos.	

DECRETO 833/1.975		
<b>Anexo IV</b>	2.2	<p><b>Instalaciones de combustión Industrial (excepto centrales térmicas) que utilizan fuel-oil:</b></p> <p><b>Nivel de emisión de SO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>            Instalaciones que emplean gas-oil, doméstico o fuel-oil BIA (bajo índice de azufre):            Instalaciones nuevas y existentes: 1.700            Previsión 1.980: 850            Instalaciones que emplean fuel-oil pesado número 1:            Instalaciones nuevas y existentes: 4.200            Previsión 1.980: 1.700            Instalaciones que emplean fuel-oil pesado número 2:            Instalaciones nuevas y existentes: 6.800            Previsión 1.980: <b>3.400</b></p> <p><b>Nivel de emisión de CO (ppm): 1.445</b></p>
	13	<p><b>Fabricación de ácido sulfúrico (método de cámaras de plomo)</b>            Nivel de emisión de SO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 5.600            Instalaciones nuevas: 4.725            Nieblas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 615            Instalaciones nuevas: 500            NO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 3.000            Instalaciones nuevas: 1.000</p> <p><b>Fabricación de ácido sulfúrico (método de contacto)</b>            Nivel de emisión de SO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 8.550            Instalaciones nuevas: 2.850            Previsión 1.980: 1.425            Nieblas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 500            Instalaciones nuevas: 300            Previsión 1.980: 150</p>
	14	<p><b>Fabricación de ácido nítrico</b>            Nivel de emisión de NO<sub>x</sub><sup>(1)</sup> (kg/t ácido producido):            Instalaciones existentes: 20            Instalaciones nuevas: 3            Previsión 1.980: 1,5            Nivel de emisión de NO<sub>x</sub> como NO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 3.200            Instalaciones nuevas: 410            Previsión 1.980: 205            Nivel de emisión de NO<sub>x</sub> como NO (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 2.000            Instalaciones nuevas: 292            Previsión 1.980: 146</p> <p><sup>(1)</sup> Valor medido como promedio de dos horas y ácido producido expresado en toneladas equivalentes a ácido nítrico 100 por 100.            OPACIDAD: las emisiones a la atmósfera deben ser incoloras</p>

DECRETO 833/1.975		
Anexo IV	15	<p><b>Fertilizantes inorgánicos nitrogenados</b>            Nivel de emisión de Partículas Sólidas (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 250            Instalaciones nuevas: 150            Previsión 1.980: 150</p> <p><b>Fertilizantes inorgánicos fosfatados</b>            Nivel de emisión de Partículas Sólidas (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 250            Instalaciones nuevas: 150            Previsión 1.980: 150</p> <p>Nivel de emisión de flúor, ácido fluorhídrico y fluoruros (kg F/t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para:  <b>Superfosfatos simples</b>            Instalaciones existentes: 0,4            Instalaciones nuevas: 0,07            Previsión 1.980: 0,05</p> <p><b>Superfosfatos triples</b>            Instalaciones existentes: 0,3            Instalaciones nuevas: 0,05            Previsión 1.980: 0,05</p>
	17	<p><b>Fabricación de negro de humo</b>            Nivel de emisión de Partículas Sólidas (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 150            Instalaciones nuevas: 100            Previsión 1.980: 60</p>
	19	<p><b>Fabricación de Cloro</b>            Nivel de emisión de Cloro (mg/Nm<sup>3</sup>):            Instalaciones existentes: 460            Instalaciones nuevas: 300            Previsión 1.980: 200</p>
	27	<p>Actividades industriales diversas no especificadas:            Nivel de emisión Partículas sólidas (mg/Nm<sup>3</sup>): 150            Nivel de emisión de SO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>): 4.300            Nivel de emisión CO (ppm): 500            Nivel de emisión NOx (medido como NO<sub>2</sub> en ppm): 300            Nivel de emisión de F total (mg/Nm<sup>3</sup>): 200            Nivel de emisión Cl (mg/Nm<sup>3</sup>): 230            Nivel de emisión HCl (mg/Nm<sup>3</sup>): 460            Nivel de emisión SH<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>): 10</p>

- **Real Decreto 117/2.003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades**

***Obligaciones aplicables a las instalaciones existentes.***

- Los titulares de las instalaciones existentes deberán adaptarse a lo establecido en este Real Decreto y cumplir las obligaciones y requisitos que en él se establezcan antes del 31 de octubre de 2.007;
- Las instalaciones existentes que funcionen con un equipo de reducción y cumplan los valores límite de emisión siguientes:
  - a) 50 mg C/Nm<sup>3</sup> en caso de incineración, y
  - b) 150 mg C/Nm<sup>3</sup> en caso de cualquier otro equipo de reducción, quedan exentas del cumplimiento de los valores límite de emisión de gases residuales del anexo II hasta como máximo, abril de 2.013, siempre que las emisiones totales de la instalación no superen las que se producirían en caso de que se cumplieran todos los requisitos de dicho anexo.

***En lo referente a la intervención administrativa***

- Cuando una instalación
  - sea objeto de una modificación sustancial, o
  - quede incluida en el ámbito de aplicación del la presente Real Decreto por primera vez como consecuencia de una modificación sustancial,

La parte de la instalación que sea objeto de la modificación sustancial será considerada como una instalación nueva y su titular deberá solicitar la autorización o efectuar la notificación referidas en los apartados 1 y 2 de este artículo, así como cumplir con las restantes obligaciones que se establecen en este Real Decreto. No obstante, será considerada como instalación existente si las emisiones totales de la instalación modificada no superan en su conjunto el nivel que se habría alcanzado si la parte sustancialmente modificada hubiese sido tratada como instalación nueva.

A continuación se presenta una tabla en la que se recogen los umbrales de consumo de disolventes así como los límites de emisión de gases **para las operaciones de limpieza de superficies, recubrimiento, así como para la fabricación de productos farmacéuticos** que se puedan dar en las Instalaciones Químicas, de acuerdo al Anexo II A del Real Decreto.

<b>DIRECTIVA 1.999/13/CE</b>						
Actividad (umbral de consumo de disolventes en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm <sup>3</sup> )	Valores límite de emisión difusa (porcentaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total	
			Nuevo	Existente	Nuevo	Existente
Limpieza de superficies <sup>5</sup> (>1)	1-5 >5	20 <sup>(3)</sup> 20 <sup>(3)</sup>	15 10			
Otra limpieza de superficies (>2)	2-10 >10	75 <sup>(4)</sup> 75 <sup>(4)</sup>	20 <sup>(4)</sup> 15 <sup>(4)</sup>			
Otros tipos de recubrimiento, incluido el recubrimiento de metal, plástico, textil, tejidos, películas y papel. (< 5)	5 –15	100 <sup>(1)</sup>	25			
	> 15	50/75 <sup>(2)</sup>	20			
Limpieza en seco					20 g/Kg <sup>(6)(7)</sup>	
Fabricación de productos farmacéuticos		20 <sup>(8)</sup>	5 <sup>(9)</sup>	15 <sup>(9)</sup>	5 por 100 de entrada de disolvente	15 por 100 de entrada de disolvente

(1) El valor límite de emisión se aplica a los procesos de recubrimiento y secado llevados a cabo en condiciones confinadas.

(2) El primer valor límite de emisión se aplica a los procesos de secado y el segundo a los de recubrimiento.

(3) El límite se refiere a la masa de compuestos en mg/Nm<sup>3</sup>, y no al carbono total.

(4) Las instalaciones que demuestren a la autoridad competente que el contenido medio de disolventes orgánicos de todo el material de limpieza utilizado no supera el 30% en peso estarán exentas de la aplicación de estos valores.

(5) Utilizando compuestos especificados en el apartado 1 del Artículo 5.

(6) Expresado en masa de disolvente emitido por kilogramo de producto limpiado y secado.

(7) El límite de emisión de la letra b) del apartado 1 del artículo 5 no se aplica en este sector.

(8) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión en gases residuales será de 150.

(9) El valor límite de emisión difusa no incluye el disolvente vendido como parte de productos o preparados en un recipiente hermético.

**ANEXO II**





## II. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Este apartado recoge los Métodos de medición de los contaminantes atmosféricos potencialmente emitidos en los procesos desarrollados en las Acerías.

### □ PM<sub>10</sub>

#### NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993.
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
Fuentes estacionarias de emisión.	Determinación de la concentración y caudal másico de material particulado en conducto de gases. Método gravimétrico manual.	UNE 77-223:1997	

#### NORMAS DE MEDICIÓN

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA	OBSERVACIONES
	Medición automática de la concentración másica de partículas. Características de funcionamiento, métodos de ensayo y especificaciones.	UNE 77 219: 1998	Equivalente a ISO 10155: 1995. Propuesta por EPER
Emisiones de Instalaciones industriales focos fijos de emisión	Determinación por gravimetría.	EPA 5 (40 CFR) EPA 17 (1995)	

□ **Metales y sus compuestos** (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg)

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993.
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	

**NORMAS DE ANÁLISIS**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO DE ANÁLISIS</b>	<b>NORMA</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Análisis por espectrofotometría de absorción atómica	EPA 29	

## □ CO

## NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979.
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	

## NORMAS DE MEDICIÓN

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Muestreo no isocinético. Determinación in situ mediante células electroquímicas	DIN 33962	Medidas puntuales

□ CO<sub>2</sub>

## NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO 6349:1979.
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993.

*\*Este parámetro no se controla, ya que no existe legislación al respecto, por lo que no se conocen normas para su análisis. La guía EPER tampoco propone ningún método para su medición.*

□ **NMVOC**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
Fuentes fijas de emisión	Muestreo no isocinético con sonda calefactora con filtro de fibra de vidrio y determinación "in situ" en un analizador FID (detector de ionización de llama).	EN 12619/13526/13649	
	Toma de muestra en función del compuesto	ASTM D 3686-95 ASTM D 3687-95	
Emisiones de instalaciones de tueste y torrefacción de café.	Muestreo de compuestos orgánicos	VDI 3481	Decreto 22/98
	Muestreo de compuestos orgánicos	Método 18 EPA	

**NORMAS DE MEDICIÓN Y ANÁLISIS**

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Determinación de la concentración de masa de carbono orgánico gaseoso total a altas concentraciones en conducto de gases. Método continuo analizador FID (detector de ionización de llama)	PrEN 13526 EN 12619-99	Propuesta en la Guía EPER editada por la Comisión.
Emisiones de fuentes estacionarias	Determinación de la concentración másica de compuestos orgánicos gaseosos individuales	PrEN 13649 (en desarrollo) PNE-prEN 13649	Propuesta en la Guía EPER editada por la Comisión.
Focos fijos de emisión	Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) por cromatografía de gases / espectrometría de masas	ASTM D 3687-95 ASTM D 3686-95 En función de las sustancias	
	Determinación de compuestos orgánicos por cromatografía de gases.	Método 18 EPA	

□ **NO<sub>x</sub> (como NO<sub>2</sub>)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Emisiones de fuentes estacionarias	Características de los monitores en continuo. Mediciones durante el periodo de una hora expresadas en mg/Nm <sup>3</sup>	UNE77-224	Equivalente a ISO 10849:1996
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO 6349:1979.
	Toma de muestra	EPA 7 (1986) EPA 7 (1990)	
	Muestreo no isocinético	DIN 33962	Propuesta por EPER
	Aseguramiento de los aspectos de calidad de los sistemas automáticos de medición	CEN/TC 264 WG 9	Propuesta en la Guía EPER, editada por la Comisión.

**NORMAS DE MEDICIÓN Y ANÁLISIS:**

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Determinación de la concentración de masa. Características de funcionamiento de los sistemas automáticos de medida.	ISO 10849/1996 UNE 77-224	Propuesta en la Guía EPER, editada por la Comisión.
	Determinación de la concentración de masa. Método fonometría de naftiletildiamina	ISO 11564/04,98	Propuesta en la Guía EPER, editada por la Comisión.
	Determinación de óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ) por espectrofotometría UV-VIS	EPA 7 (1990) EPA 7 (1986)	
	Determinación in situ mediante células electroquímicas	DIN 33962	

□ **SO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> (dependiendo del método)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
Emisiones de fuentes estacionarias	Características de funcionamiento de los métodos automáticos de medida de concentración másica del SO <sub>2</sub>	UNE 77 222: 1996	Equivalente a ISO7935: 1992.
	Aseguramiento de los aspectos de calidad de los sistemas automáticos de medición	CEN/TC 264 WG 9	Propuesta por EPER
	Toma de muestra	EPA 6 (40 CFR)	
	Muestreo no isocinético	DIN 33962	

**NORMAS DE MEDICIÓN Y ANÁLISIS**

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Determinación de la concentración másica de SO <sub>2</sub> . Método del peróxido de hidrógeno / perclorato de bario/torina	UNE 77 216 1ª modificación. 2000	Equivalente a ISO 7934: 1989/AM 1:1998
	Espectrofotometría de UV-VIS	DIN 33962	
	Determinación de la concentración de masa. Método de cromatografía iónica	ISO 11632/03,98; UNE 77226:1999	
	Determinación de dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ) por titulación volumétrica	EPA 6 (40 CFR) EPA 6 (1995) EPA 8 (1995)	

□ **PCDD/F** (Dioxinas y Furanos) como Teq

**METODOS RECOMENDADOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA DE REFERENCIA	REFERENCIAS
Emisiones de fuentes estacionarias	Determinación de la concentración másica de PCDD/PCDFs- Parte 1: Muestreo (isocinético)	UNE EN 1948-1:1997	Equivalente a EN 1948-1:1996
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	

**METODOS DE MEDICIÓN**

FUENTES	MÉTODO DE ANÁLISIS	NORMA DE REFERENCIA	REFERENCIAS
Emisiones de fuentes estacionarias	Determinación de la concentración másica de PCDDs/PCDFs- Parte 2: Extracción y purificación	UNE EN 1948-2:1997	Equivalente a EN 1948-2:1996
	Determinación de la concentración másica de PCDDs/PCDFs- Parte 3: Identificación y cuantificación	UNE EN 1948-3:1997	Equivalente a EN 1948-3:1996

□ **HAP** (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos)

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979.
	Muestreo isocinético	EPA 0010 Modificación EPA 5	

□ **Cloro y compuestos inorgánicos (como HCl)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979.
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peligrosos	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
	Método manual de determinación de HCl Parte 1. Muestreo de gases	UNE EN 1911-1: 1998	

**NORMAS DE ANÁLISIS**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO DE ANÁLISIS</b>	<b>NORMA</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
	Método manual de determinación de HCl Parte 2. Absorción de compuestos gaseosos.	UNE EN 1911-2: 1998	
	Método manual de determinación de HCl Parte 3. Análisis de las soluciones de absorción y cálculos.	UNE EN 1911-3: 1998	



□ **Flúor y compuestos inorgánicos (como HF)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión.	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Emisiones de instalaciones de incineración de residuos peli-grosos.	Especificaciones sobre la periodicidad y las condiciones de las mediciones	Real Decreto 1217/1997	
	Muestreo no isocinético	EPA26A	
Fuentes estaciona-rias de emisión.	Determinación de las emi-siones totales de flúor	EPA 13B	

□ **NH<sub>3</sub>**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979

□ **Benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993

□ **Hidrofluorocarbonos (HFC)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

FUENTES	MÉTODO	NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE	OBSERVACIONES
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993

**NORMAS DE MEDICIÓN**

No se han identificado metodologías aplicables para la medición de este parámetro.

□ **Óxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O)**

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979

□ **Compuestos orgánicos clorados**

DICLOROMETANO (DCM)	DICLOROETANO 1,2 (DCE)
HEXAFLOROBENCENO (HCB)	HEXAFLOROCICLOHEXANO (HCH)
PENTAFLOROFENOL (PCP)	TETRAFLOROETILENO (PER)
TETRAFLOROMETANO (TCM)	TRICLOROBENCENO (TCB)
TRICLOROETILENO (TRI)	TRICLOROMETANO
TRICLOROMETANO	

**NORMAS RELATIVAS AL MUESTREO:**

<b>FUENTES</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>NORMA / LEGISLACIÓN APLICABLE</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Fuentes fijas de emisión	Características generales para la situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos para la toma de muestras	Orden 18/10/1976	
Fuentes fijas de emisión	Análisis de gas. Preparación de las mezclas de gases para calibración. Método de permeación.	UNE 77 238: 1999	Equivalente a ISO6349:1979
Fuentes estacionarias de emisión.	Muestreo para la determinación automática de las concentraciones de gas.	UNE 77 218: 1995	Equivalente a ISO10396:1993.



**ANEXO III**



### III. ESPECIFICACIONES INFRAESTRUCTURA DE MEDICIONES

En este apartado se definen los requisitos y especificaciones de la infraestructura necesaria para la realización de mediciones de emisión en chimenea.

La Orden de 18 de Octubre de 1.976, sobre Prevención y Corrección de la contaminación atmosférica de origen industrial regula la instalación y funcionamiento de las actividades industriales y funcionamiento dependientes del Ministerio de Industria incluidas en el Catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera que se contiene en el Anexo II del Decreto 833/1.975, en cuanto se refiere a su incidencia en el medio ambiente atmosférico. El Anexo III de la citada Orden describe el acondicionamiento de la Instalación para mediciones y toma de muestras en chimeneas, situación, disposición, dimensión de conexiones, accesos.

#### LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

Se definen las distancias desde la última intersección o codo a las bridas de toma de muestras (como L1) y desde las bridas de toma de muestras a la salida al exterior o siguiente intersección o codo (como L2):

Las condiciones ideales para la medición y toma de muestras en chimenea son:

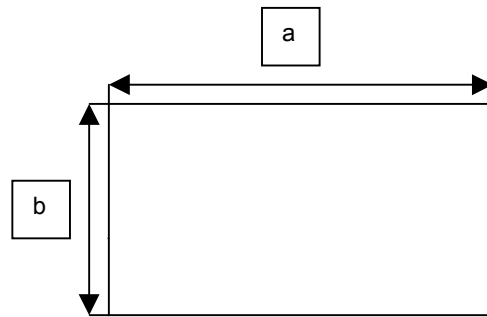
$$L_1 \geq 8D \text{ y } L_2 \geq 2D$$

La disminución de las distancias  $L_1$  y  $L_2$  por debajo de los valores 8D y 2D respectivamente obliga a un mayor número de puntos de medición y muestreo en la sección de la chimenea al objeto de mantener la exactitud requerida en los resultados finales. En cualquier caso nunca se admitirán valores de:

$$L_1 \leq 2D \text{ y } L_2 \leq 0,5D$$

En el caso de chimeneas de sección rectangular, se determina su diámetro equivalente de acuerdo con la ecuación y figura siguientes:

$$D_e = 2 (a \times b)/(a + b)$$

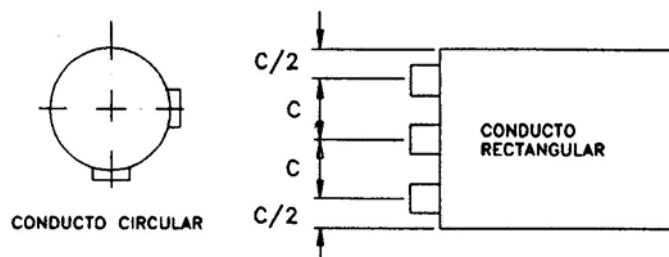


En el caso particular de encontrar dificultades extraordinarias para mantener las distancias  $L_1$  y  $L_2$  requeridas, éstas podrán disminuirse procurando conservar la relación:

$$L_1/L_2 = 4$$

En cuanto al número de orificios de las chimeneas será de dos en las chimeneas circulares y situadas según diámetros perpendiculares (según figura 5). En el caso de chimeneas rectangulares este número será de tres, dispuestos sobre el lateral de menores dimensiones y en los puntos medios de los segmentos que resultan de dividir la distancia lateral interior correspondiente en tres partes iguales (según figura 5).

*Figura 6: Situación de orificios de muestreo*

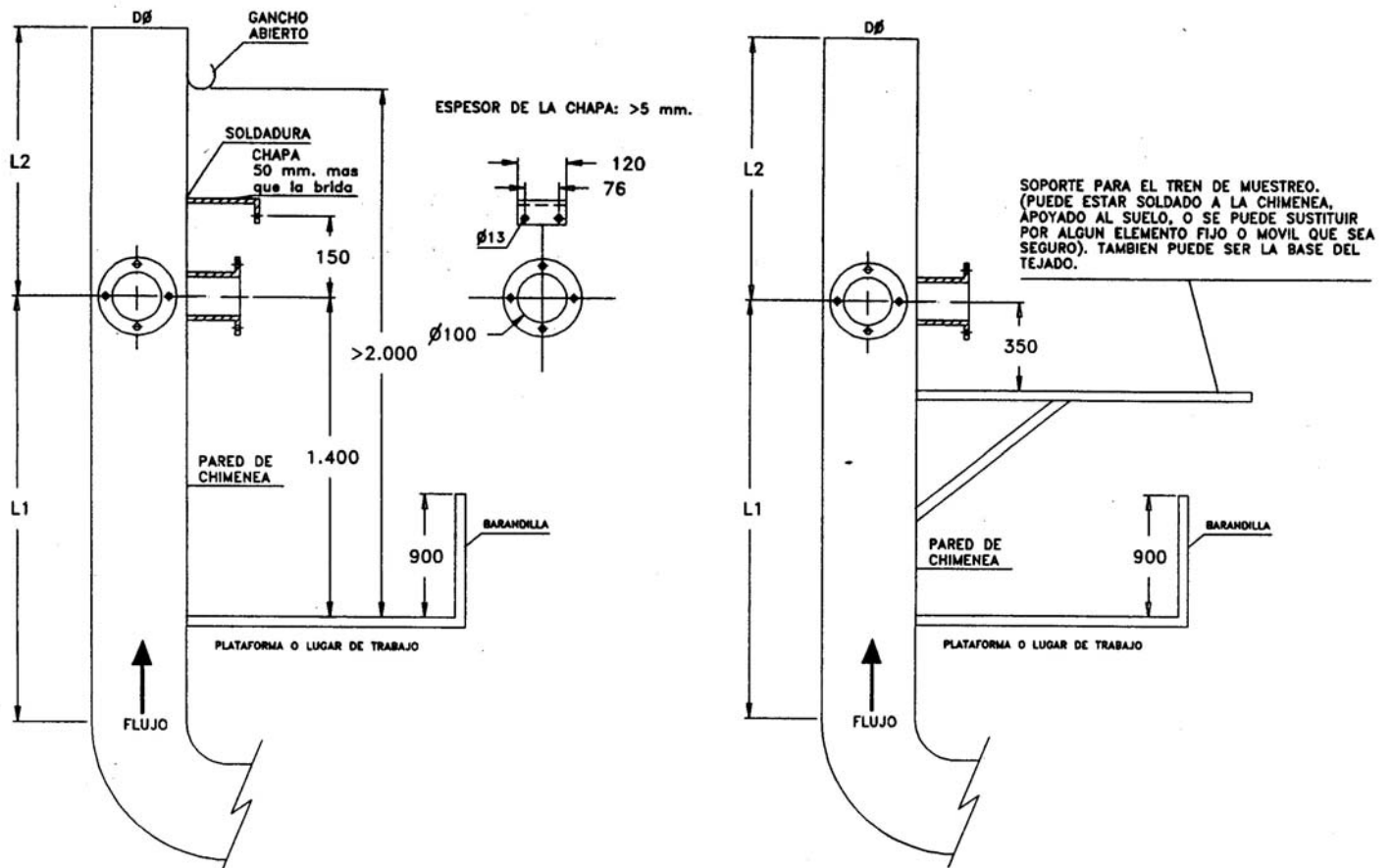




En las chimeneas de diámetro interior, real o equivalente, inferior a 70 centímetros sólo se dispondrá una conexión para medición o muestreo.

En lo que respecta a las dimensiones de los orificios para la toma de muestras, serán las suficientes para permitir la aplicación de los métodos de muestreo. Normalmente será suficiente una puerta de 150 x 200 mm que soporte un orificio de 100 mm mínimo de diámetro que sobresalga hacia el exterior 40 mm (figura 6).

Figura 7: Situación, disposición y dimensión de conexiones, plataformas y accesos





**ANEXO IV**



#### IV. ENLACES DE INTERÉS

Este anexo recoge direcciones que pueden ser de utilidad para las empresas.

<http://www.eper-euskadi.net>

Página web del EPER Euskadi.

<http://www.ingurumena.net>

Página web del Gobierno Vasco sobre DESARROLLO SOSTENIBLE en Euskadi.

<http://www.ihobe.net>

Página web de la Sociedad Pública de Gestión Ambiental IHOBE, S.A. (Gobierno Vasco).

<http://www.eper-es.com>

Página web del EPER del Estado español.

<http://www.epa.gov>

Página web de la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos.

<http://www.eea.eu.int/>

Página web del Agencia Europea de Medio Ambiente.

<http://eippcb.jrc.es>

Página web de la Oficina Europea para la IPPC.

<http://europa.eu.int/comm/environment/ippc>

Página web de la Dirección General Medio Ambiente de la Comisión Europea.



**ANEXO V**





## V. LISTADO DE GUÍAS SECTORIALES

A continuación se presenta el listado de las distintas guías sectoriales que se han elaborado y la correspondencia de las distintas actividades industriales con los epígrafes según Ley IPPC y Decisión EPER.

- **ACERO** (epígrafe **2.2** según ley IPPC y Decisión EPER: “Instalaciones para la producción de fundición o de aceros brutos (fusión primaria o secundaria), incluidas las correspondientes instalaciones de fundición continua de una capacidad de más de 2,5 toneladas por hora”).
  
- **AGROALIMENTARIA - GANADERA** (epígrafes **9.1, 9.2, 9.3** según ley IPPC y epígrafes **6.4, 6.5, 6.6** según Decisión EPER: **9.1 y 6.4**: “Mataderos con una capacidad de producción de canales superior a 50 Toneladas/día. Tratamiento y transformación destinados a la fabricación de productos alimenticios a partir de: Materia prima animal (que no sea la leche) de una capacidad de producción de productos acabados superior a 75 toneladas/día. Materia prima vegetal de una capacidad de producción de productos acabados superior a 300 toneladas/día (valor medio trimestral. Tratamiento y transformación de la leche, con una cantidad de leche recibida superior a 200 toneladas/día (valor medio anual”. **9.2 y 6.5**: “Instalaciones para la eliminación o el aprovechamiento de canales o desechos de animales con una capacidad de tratamiento superior a 10 Toneladas/día”. **9.3 y 6.6**: “Instalaciones destinadas a la cría intensiva de aves de corral o de cerdos que dispongan de más de: 40.000 emplazamientos si se trata de gallinas ponedoras o del número equivalente para otras orientaciones productivas de aves”).
  
- **CAL**(epígrafe **3.1**, según ley IPPC y Decisión EPER: **3.1**: “Instalaciones de fabricación de cemento y/o clinker en hornos rotatorios con una capacidad de producción superior a 500 toneladas diarias, o de cal en hornos rotatorios con una capacidad de producción superior a 50 toneladas por día”).

- **CEMENTO** (epígrafe **3.1**, según ley IPPC y Decisión EPER: **3.1**: “Instalaciones de fabricación de cemento y/o clinker en hornos rotatorios con una capacidad de producción superior a 500 toneladas diarias, o de cal en hornos rotatorios con una capacidad de producción superior a 50 toneladas por día”).
- **PRODUCTOS CERÁMICOS** (epígrafe **3.5** según ley IPPC y Decisión EPER: **3.5**: “Instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado, en particular tejas, ladrillos, refractarios, azulejos o productos cerámicos ornamentales o de uso doméstico, con una capacidad de producción superior a 75 toneladas por día, y/o una capacidad de horneado de más de 4 m<sup>3</sup> y de más de 300 kg/m<sup>3</sup> de densidad de carga de horno”).
- **COMBUSTIÓN** (epígrafe **1.1, 1.2, 1.3** según ley IPPC y Decisión EPER: **1.1**: “Instalaciones de combustión con una potencia térmica de combustión superior a 50 MW: Instalaciones de producción de energía eléctrica en régimen ordinario o en régimen especial, en las que se produzca la combustión de combustibles fósiles, residuos o biomasa. Instalaciones de cogeneración, calderas, hornos, generadores de vapor o cualquier otro equipamiento o instalación de combustión existente en una industria, sea ésta o no su actividad principal”. **1.2**: “Refinerías de petróleo y gas: Instalaciones para el refinado de petróleo o de crudo de petróleo. Instalaciones para la producción de gas combustible distinto del gas natural y gases licuados del petróleo”. **1.3**: “Coquerías”).
- **FUNDICIÓN FÉRREA** (epígrafes **2.4** según ley IPPC y Decisión EPER: **2.4**: “Fundiciones de metales ferrosos con una capacidad de producción de más de 20 toneladas por día”).
- **GESTIÓN DE RESIDUOS** (epígrafe **5.1, 5.4** según ley IPPC y Decisión EPER: **5.1**: “Instalaciones para la valorización de residuos peligrosos, incluida la gestión de aceites usados, o para la eliminación de dichos

residuos en lugares distintos de los vertederos, de una capacidad de más de 50 toneladas por día”. **5.4:** “Vertederos de todo tipo de residuos que reciban más de 10 Toneladas por día o que tengan una capacidad total de más de 25.000 toneladas con exclusión de los vertederos de residuos inertes”).

- **METALURGIA NO FERREA** (epígrafes **2.5** según ley IPPC y Decisión EPER: **2.5:** “Instalaciones para la fusión de metales no ferrosos, inclusive la aleación, así como los productos de recuperación (refinado, moldeado en fundición) con una capacidad de fusión de más de 4 toneladas para el plomo y el cadmio o 20 toneladas para todos los demás metales, por día”).
- **PASTA Y PAPEL** (epígrafe **6.1** según ley IPPC y Decisión EPER: “Instalaciones industriales dedicadas a la fabricación de: pasta de papel a partir de madera o de otras materias fibrosas. Papel y cartón con una capacidad de producción de más de 20 toneladas diarias”).
- **QUÍMICA** (epígrafes **4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6** según ley IPPC y Decisión EPER: La fabricación a escala industrial, mediante transformación química de los productos o grupos de productos mencionados en los distintos epígrafes): **4.1:** “Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base”. **4.2:** “Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base”. **4.3:** “Instalaciones químicas para la fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos). **4.4:** “Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas”. **4.5:** “Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base”. **4.6:** “Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos”.
- **TEXTIL Y CURTIDOS** (epígrafes **7.1, 8.1** según ley IPPC y epígrafes **6.2, 6.3** según Decisión EPER: **7.1 y 6.2:** “Instalaciones para el tratamiento previo (operaciones de lavado, blanqueo, mercerización) o para el tinte de fibras o productos textiles cuando la capacidad de tratamiento supere las 10

toneladas diarias”. **8.1 y 6.3:** “Instalaciones para el curtido de cueros cuando la capacidad de tratamiento supere las 12 toneladas de productos acabados por día”).

- **TRANSFORMACIÓN DE METALES FÉRREOS** (epígrafe **2.3** según ley IPPC y Decisión EPER: Instalaciones para la transformación de metales ferrosos: Laminado en caliente con una capacidad superior a 20 toneladas de acero bruto por hora. Forjado con martillos cuya energía de impacto sea superior a 50 kilojulios por martillos y cuando la potencia térmica utilizada sea superior a 20 MW. Aplicación de capas de protección de metal fundido con una capacidad de tratamiento de más de 2 toneladas de acero bruto por hora).
  
- **TRATAMIENTO SUPERFICIAL POR PROCEDIMIENTOS QUÍMICOS** (epígrafe **2.6,10.1** según ley IPPC y epígrafe **2.6, 6.7** según Decisión EPER: **2.6:** “Instalaciones para el tratamiento de superficie de metales y materiales plásticos por procedimiento electrolítico o químico, cuando el volumen de las cubetas o de las líneas completas destinadas al tratamiento empleadas sea superior a 30 m<sup>3</sup>. **10.1 y 6.7:** “Instalaciones para el tratamiento de superficies de materiales, de objetos o productos con utilización de disolventes orgánicos, en particular para aprestarlos, estamparlos, revestirlos y desengrasarlos, impermeabilizarlos, pegarlos, enlazarlos, limpiarlos o impregnarlos, con una capacidad de consumo de más de 150 kg de disolvente por hora o más de 200 toneladas/año”).
  
- **VIDRIO Y FIBRAS MINERALES** (epígrafe **3.3** según ley IPPC y Decisión EPER: **3.3:** “Instalaciones para la fabricación de vidrio, incluida la fibra de vidrio, con una capacidad de fusión superior a 20 toneladas por día”).